

529894

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/033519 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/12,
18/30, 18/22, C09D 175/04, C09J 175/04, B01J 31/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010931

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Oktober 2003 (01.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
02022561.1 8. Oktober 2002 (08.10.2002) EP

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BURCKHARDT, Urs [CH/CH]; Allenmoosstrasse 66, CH-8057 Zürich (CH). DIENER, Andreas [CH/CH]; Speerstrasse 28, CH-8637 Laupen (CH).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BISMUTH-CATALYZED POLYURETHANE COMPOSITION

(54) Bezeichnung: BISMUTKATALYSIERTE POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to a single-component polyurethane composition comprising at least one polyurethane prepolymer which is provided with terminal isocyanate groups and is made of at least one polyisocyanate and at least one polyol, and at least one catalyst system that is obtained from at least one bismuth compound and at least one aromatic nitrogen compound. The invention also relates to a use of said polyurethane composition as an adhesive, sealant, coating, or lining. Further disclosed are catalysts for polyurethane compositions, which represent coordination compounds between bismuth and at least one aromatic nitrogen compound.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine einkomponentige Polyurethanzusammensetzung, welche mindestens ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen, welches aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt wird, sowie mindestens ein Katalysatorsystem, welches aus mindestens einer Bismutverbindung und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung erhältlich ist, umfassen. Zusätzlich betrifft die Erfindung eine Verwendung dieser Polyurethanzusammensetzung als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag. Schliesslich werden Katalysatoren für Polyurethanzusammensetzungen offenbart, die Koordinationsverbindungen zwischen Bismut und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung darstellen.

WO 2004/033519 A1

5

BISMUTKATALYSIERTE POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG**Technisches Gebiet**

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Polyurethanzusam-
10 mensetzungen sowie Katalysatoren für Polyurethanzusammensetzungen.

Stand der Technik

Polyurethanzusammensetzungen werden seit langem in vielen
Bereichen eingesetzt. Einerseits sind zweikomponentige Polyurethanzusam-
15 mensetzungen bekannt, welche in der einen Komponente Isocyanate enthalten
und in der zweiten Komponente eine mit Isocyanatgruppen reaktive
Verbindung wie beispielsweise ein Amin. Solche Systeme zeichnen sich durch
eine äusserst schnelle Aushärtung nach dem Mischen der Komponenten aus.
Andererseits sind auch einkomponentige Polyurethanzusammensetzungen
20 bekannt. Diese Polyurethanzusammensetzungen enthalten reaktive Isocyanate
und härten unter dem Einfluss von Wasser aus. Das Wasser hierfür stammt
normalerweise aus der Luft (Luftfeuchtigkeit). Durch die Diffusion des Wassers
bedingt, erfolgt die Aushärtung dieser Zusammensetzungen nach ihrer
Applikation bedeutend langsamer als bei zweikomponentigen Systemen. Dies
25 ist speziell bei ungünstigen Applikationsbedingungen, wie etwa tiefer
Temperatur oder niedriger Luftfeuchtigkeit, sehr ausgeprägt und führt dann
häufig zu unvollständiger Aushärtung und damit zu geringer mechanischer
Endfestigkeit der Zusammensetzung. Durch die langsame Härtingsreaktion
bedingt, verfügt eine einkomponentige Zusammensetzung zudem nur über
30 eine geringe Frühfestigkeit (die Festigkeit nach einer gewissen Zeit, vor der
vollständigen Aushärtung der Zusammensetzung), was eine frühzeitige
Materialbelastung, wie sie vom Anwender in vielen Fällen gewünscht wird,
ausschliesst. Um dem Problem tiefer Aushärtungsgeschwindigkeit, geringer

Frühfestigkeit und unvollständiger Aushärtung zu entgegenen, werden üblicherweise Katalysatoren eingesetzt. Für einkomponentige feuchtigkeitsreaktive Polyurethanzusammensetzungen geeignete Katalysatoren enthalten oft Zinnverbindungen, vielfach kombiniert mit tertiären
5 Aminen. Solche Zinn-Katalysatoren kommen jedoch in neuerer Zeit seitens der Anwender immer mehr unter Druck wegen toxikologischer Bedenken. Deshalb besteht ein zunehmender Bedarf nach toxikologisch günstigeren Alternativen zu den Zinn-Katalysatoren.

Bismut-Katalysatoren haben eine weit geringere Akuttoxizität als die
10 erwähnten Zinn-Katalysatoren und sind diesen aus Anwendersicht deshalb deutlich vorzuziehen. Als Bismut-Katalysatoren für Polyurethanzusammensetzungen bekannt sind beispielsweise Bismutcarboxylate, z.B. Bismut-Octoat, wie in WO 98/36007 erwähnt. Allerdings ist die katalytische Aktivität von Bismut-Verbindungen in Bezug auf die Isocyanat-Wasser-Reaktion deutlich
15 geringer als jene von Zinn-Katalysatoren. Die für eine ausreichende Härtungsgeschwindigkeit notwendige hohe Katalysatordosis führt aber dazu, dass Polyurethanzusammensetzungen, die solche Bismutcarboxylate enthalten, nicht über die ganze Dauer der vom Anwender geforderten Haltbarkeit, meist mehrere Monate bis ein oder zwei Jahre, anwendbar
20 bleiben, weil die Isocyanatgruppen der Zusammensetzung unter der Wirkung des Bismut-Katalysators, auch in Abwesenheit von Wasser, Reaktionen eingehen. In der Praxis zeigt sich die ungenügende Lagerstabilität einer solchen Zusammensetzung im stetig fortschreitenden Anstieg der Viskosität über die Lagerzeit, was mit der zunehmenden Verschlechterung ihrer
25 Applikationseigenschaften, bis zum Verlust der Applizierbarkeit, einhergeht.

Bisher bekannte einkomponentige Polyurethanzusammensetzungen, welche sowohl lagerstabil sind als auch mit Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit rasch aushärten, haben überdies oft Schwächen in bezug auf ihre Haftungseigenschaften auf Lacken, wie sie im Automobilbau eingesetzt
30 werden und deshalb dem Fachmann als „Automobillacke“ bekannt sind. Insbesondere die neuere Generation von Automobillacken lässt sich mit feuchtigkeitshärtenden einkomponentigen Polyurethanklebstoffen oft nur unzureichend bekleben. In den Fällen, wo solche Lacke mehrfach eingebrannt

werden, ist es besonders schwierig, eine gute Haftung des Klebstoffs auf dem Untergrund zu erreichen und diese auch langfristig zu erhalten.

5 Darstellung der Erfindung

Es war die Aufgabe dieser Erfindung, eine feuchtigkeitshärtende einkomponentige Polyurethanzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche einerseits in Abwesenheit von Wasser ausreichend lagerstabil ist, und welche andererseits nach ihrer Applikation unter Gewährung einer ausreichend
10 langen Offenzeit rasch und vollständig aushärtet sowie eine hohe Frühfestigkeit aufweist. Die Zusammensetzung sollte zusätzlich über gute Haftungseigenschaften auf Automobillacken, insbesondere mehrfach eingebrannten Automobillacken, verfügen.

Überraschenderweise wurde nun eine feuchtigkeitshärtende
15 einkomponentige Polyurethanzusammensetzung mit den gewünschten Eigenschaften gefunden. Die beschriebene Zusammensetzung enthält ein Katalysatorsystem, welches aus einer Bismutverbindung und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung besteht. Die beschriebene Zusammensetzung ist einerseits in Abwesenheit von Wasser äusserst
20 lagerstabil und verfügt andererseits nach ihrer Applikation über hohe Frühfestigkeiten und härtet schnell und vollständig aus. Sie ist gut verarbeitbar und weist überdies sehr gute Haftungseigenschaften auf Automobillacken auf, insbesondere auch auf solchen Automobillacken, die mehrfach eingebrannt wurden. Die beschriebene Zusammensetzung ist geeignet für die Verwendung
25 als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einkomponentige Polyurethanzusam-
30 mensetzungen, welche mindestens ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen, welches aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt wird, sowie mindestens ein Katalysatorsystem,

welches aus mindestens einer Bismutverbindung und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung erhältlich ist, umfassen.

Das Präfix ‚Poly‘ in ‚Polyol‘ und ‚Polyisocyanat‘ beschreibt hierbei und im Folgenden, dass die Anzahl der jeweiligen funktionellen Gruppen pro
5 Molekül 2 oder grösser ist.

Unter einer ‚aromatischen Stickstoffverbindung‘ wird im gesamten vorliegenden Dokument eine aromatische Verbindung verstanden, die mindestens ein Stickstoffatom, welches Teil des aromatischen Systems ist, enthält, und dem Fachmann auch als Stickstoff-Heteroaromat bekannt ist.

10 Das Polyurethanprepolymer wird aus mindestens einem Polyol und mindestens einem Polyisocyanat hergestellt. Die Umsetzung des Polyols mit einem Polyisocyanat kann dadurch erfolgen, dass das Polyol und das Polyisocyanat mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 100 °C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren
15 und/oder bei den gewählten Reaktionsbedingungen mit Isocyanaten nicht reaktiven Lösemitteln und/oder Weichmachern, zur Reaktion gebracht werden, wobei das Polyisocyanat im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht das Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen. Der Überschuss an Polyisocyanat wird so gewählt, dass im Poly-
20 urethanprepolymer nach der Umsetzung aller Hydroxylgruppen des Polyols ein Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 0.1 bis 15 Gewichts-%, bevorzugt 0.5 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf das gesamte Polyurethanprepolymer, verbleibt.

Die für die Prepolymerherstellung eingesetzten Polyole sind solche, wie sie in der Polyurethanchemie üblicherweise verwendet werden. Neben
25 Hydroxylgruppen-enthaltenden Polyacrylaten, Polyestern, Polycarbonaten und Polybutadienen von besonderem Interesse sind die Polyoxyalkylenpolyole, insbesondere Polyoxyethylenpolyole, Polyoxypropylenpolyole und Polyoxybutylenpolyole, vorzugsweise Polyoxyalkylendiole oder -triole. Das Molekulargewicht der Polyole liegt typischerweise im Bereich von 250 – 30'000
30 g/mol, insbesondere 500 – 15'000 g/mol. Bevorzugt werden Polyole mit einem Molekulargewicht von 800 – 6'000 g/mol eingesetzt. Unter ‚Molekulargewicht‘ oder ‚Molgewicht‘ versteht man hierbei und im Folgenden stets das Molekulargewichtsmittel M_w .

Bevorzugt als Polyole sind reine Polyoxypropylenpolyole sowie sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylenpolyole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

Weiterhin bevorzugt als Polyole sind Polyoxyalkylenpolyole mit einem Gesamt-Ungesättigtheitsgrad von <0.04 mEq/g, bevorzugt <0.02 mEq/g und besonders bevorzugt <0.017 mEq/g. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen solche Polyoxyalkylenpolyole ein Molekulargewicht von 2'000 bis 30'000 g/mol auf.

Bei diesen speziellen Polyoxyalkylenpolyolen handelt es sich um Umsetzungsprodukte eines Startermoleküls mit Alkylenoxiden wie 1,2-Propylenoxid oder Ethylenoxid, wobei die Alkylenoxide einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden können. Als Polymerisationskatalysator dient üblicherweise ein sogenannter Double Metal Cyanid Komplex, kurz DMC-Katalysator genannt. Solche Polyole sind kommerziell erhältlich zum Beispiel unter den Namen Acclaim® und Arcol® der Firma Bayer, Preminol® der Firma Asahi Glass, Alcupol® der Firma Repsol sowie Poly-L® der Firma Arch Chemicals. Durch die Verwendung eines DMC-Katalysators bei ihrer Herstellung weisen sie einen sehr niedrigen Ungesättigtheitsgrad auf. Das bedeutet, dass der Gehalt dieser Polyole an Polyoxypropylenen, welche an einem Kettenende eine Doppelbindung und am anderen Kettenende eine OH-Gruppe als Endgruppen tragen (sogenannte „Monole“), sehr niedrig ist. Monole entstehen dadurch, dass Propylenoxid während der Propoxylierung zu Allylalkohol isomerisiert, was die Bildung von allyl-terminierten Polyoxypropylenen zur Folge hat. Der Grad an Ungesättigtheit wird gemessen nach ASTM D-2849-69, „Testing Urethane Foam Polyol Raw Materials“, und angegeben als Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g). Der Gesamt-Ungesättigtheitsgrad (mEq/g) dieser Polyole entspricht dem Gehalt an Monol. Aus dem mittleren Molekulargewicht (oder auch mit dem Gesamt-OH-Gehalt) und dem Gesamt-Ungesättigtheitsgrad lässt sich die mittlere OH-Funktionalität des Polyols

berechnen. Es können auch Mischungen der genannten Polyole verwendet werden.

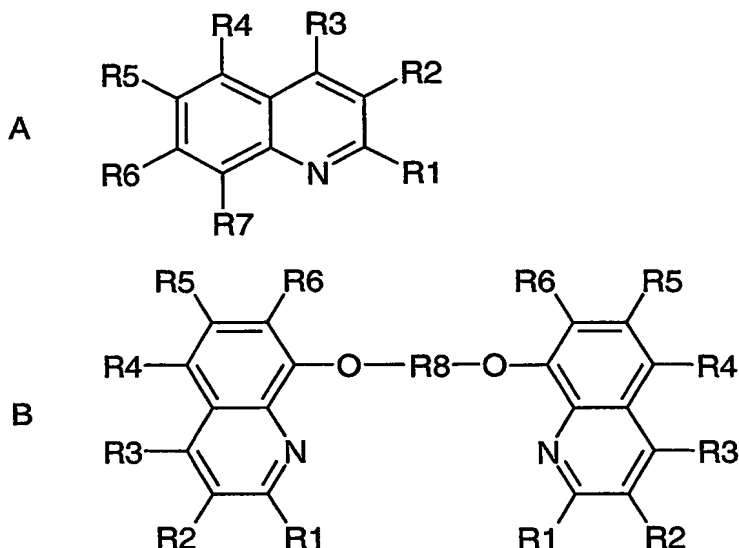
Zusätzlich zu diesen genannten Polyolen können niedrigmolekulare Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen wie beispielsweise 1,2-
 5 Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan,
 10 Glycerin und Zuckeralkohole und andere höherwertige Alkohole, sowie Mischungen der vorgenannten hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen bei der Herstellung des Polyurethanprepolymers mitverwendet werden.

Für die Herstellung des Polyurethanprepolymers werden
 15 Polyisocyanate verwendet. Bevorzugte Polyisocyanate sind Diisocyanate. Als Beispiele seien die folgenden, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Isocyanate erwähnt:

2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und beliebige Gemische dieser Isomeren, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), die stellungsisomeren
 20 Diphenylmethandiisocyanate sowie Oligomere und Polymere dieser Isocyanate, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-
 25 cyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'- und -4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Tetramethylxylylendiisocyanat, sowie beliebige Mischungen der vorgenannten Isocyanate.

Die Polyurethanzusammensetzung enthält weiterhin mindestens ein
 30 Katalysatorsystem, welches erhältlich ist aus mindestens einer Bismutverbindung und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung.

Bei der aromatischen Stickstoffverbindung handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit der Formel A oder B,



wobei R1, R2, R3, R4, R5, R6 je unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, C₅- bis C₁₂-Alkyl, COOH, COOR' oder Halogen bedeuten. R7 stellt H, Methyl, Ethyl, C₃- bis C₁₂-Alkyl, OH oder OR'' dar und R8 bedeutet Alkylen oder Alkylenether. Schliesslich stellen R' einen Alkylrest und R'' einen Alkylrest oder einen Alkylrest mit Heteroatomen dar.

10

In der Formel A als R7 bevorzugt ist Methyl, Ethyl, C₃- bis C₈-Alkyl oder O-(CH₂CH₂O)_x-R' oder O-(CH₂CH(CH₃)O)_x-R' oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für x von 1 – 6, oder OH. Besonders bevorzugt als R7 ist OH.

15

In der Formel B als R8 bevorzugt ist C₁- bis C₈-Alkylen oder (CH₂CH₂O)_yCH₂CH₂ oder (CH₂CH(CH₃)O)_yCH₂CH(CH₃) oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für y von 0 – 5. Besonders bevorzugt sind hierbei Werte von y = 2 oder 3.

In den beiden Formeln A oder B sind als Substituenten R1, R2, R3, R4, R5, R6 unabhängig voneinander H oder Methyl bevorzugt. Besonders bevorzugt ist H.

20

Als Bismut-Verbindung kann eine Vielzahl von herkömmlichen Bismut-Katalysatoren verwendet werden. Dabei handelt es sich beispielsweise um Bismutcarboxylate wie z.B. Acetat, Oleat, Octoat oder Neodecanoat, Bismutnitrat, Bismuthalogenide wie z.B. Bromid, Chlorid, Iodid, Bismutsulfid, 5 basische Bismutcarboxylate wie z.B. Bismutyl-neodecanoat, Bismut-subgallat oder Bismut-subsalicylat, sowie Gemische davon. Vorzugsweise eingesetzt werden Bismutcarboxylate, insbesondere die Tricarboxylate $\text{Bi}(\text{OOC-R}''')_3$, wobei R''' ein C_5 - bis C_{17} -Alkylrest, insbesondere C_5 - bis C_{11} -Alkylrest, bevorzugt C_7 - oder C_9 -Alkylrest bedeutet. Die Bismutcarboxylate sind nach 10 bekannten Verfahren ausgehend z.B. von Bismutoxid herstellbar.

Die Bismutverbindung kann als Pulver, als Flüssigkeit oder als Lösung eingesetzt werden.

Das Katalysatorsystem wird hergestellt, indem die Bismutverbindung 15 und die aromatische Stickstoffverbindung miteinander vermengt werden. Die Vermengung kann entweder in einem inerten Medium wie einem Weichmacher oder einem Lösemittel stattfinden, oder sie kann in direkt in der Polyurethanzusammensetzung erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Katalysatorsystem vor 20 der Zugabe zur Polyurethanzusammensetzung in einem inerten Medium wie z.B. einem Weichmacher oder einem Lösemittel hergestellt, indem beispielsweise die Bismutverbindung und die aromatische Stickstoffverbindung, jeweils gelöst z.B. in einem Weichmacher oder einem Lösemittel, miteinander vermengt und gut gemischt werden. Es ist besonders 25 vorteilhaft, die Mischung kurzzeitig zu erwärmen, beispielsweise während einer Stunde bei 50 bis 120 °C.

Es ist generell darauf zu achten, dass bei der Vermengung der aromatischen Stickstoffverbindung und der Bismutverbindung die Komponenten gut vermischt werden. Ein spezielles Augenmerk muss auch auf 30 die Methode der Dosierung von Bismutverbindung und aromatischer Stickstoffverbindung gerichtet werden.

Das beschriebene Katalysatorsystem kann Koordinationsverbindungen (Komplexe) enthalten, in denen die aromatische Stickstoffverbindung als

Ligand koordinativ an das Bismutatom gebunden ist. Auf eine solche Komplexbildung kann anhand eines Farbwechsels, hier meist eine intensive Gelbfärbung, die bei der Vermischung der Bismutverbindung mit der aromatischen Stickstoffverbindung auftreten kann, geschlossen werden.

- 5 Solche Farbwechsel sind dem Fachmann bekannt und gelten als wesentliches Indiz für eine Komplexbildung.

Die Dosierung des Katalysatorsystems ist stark abhängig von den gewünschten Eigenschaften. Insbesondere sind hierbei einerseits die Menge der für das Katalysatorsystem eingesetzten aromatischen Stickstoffverbindung
10 in Bezug auf die Bismutverbindung und andererseits die Konzentration des Katalysatorsystems in der Polyurethanzusammensetzung zu berücksichtigen.

In Bezug auf das Verhältnis der aromatischen Stickstoffverbindung zu Bismut ist der aus der Koordinationslehre (Komplexchemie) bekannte Begriff der „Zähnigkeit“ zu berücksichtigen. Bestimmte funktionelle Gruppen eines
15 Liganden bilden mit einem Metallatom oder -ion eine koordinative Bindung (Komplexbindung). Beispielsweise kann ein aromatisches Stickstoffatom eine solche funktionelle Gruppe sein. Es ist deshalb möglich, dass in einem Liganden zwei oder mehrere solcher gleicher oder unterschiedlicher funktioneller Gruppen vorhanden sind, die sich koordinativ an das Metallatom
20 binden können. Liganden werden deshalb als „monodentat“ (Zähnigkeit = 1), „bidentat“ (Zähnigkeit = 2), „tridentat“ (Zähnigkeit = 3), „tetradentat“ (Zähnigkeit = 4), „polydentat“ (vielzähnig) und so weiter bezeichnet, je nach der Anzahl ihrer funktionellen Gruppen, die für eine koordinative Bindung mit einem speziellen Metallatom geeignet sind. So sind im vorliegenden Fall mit Bismut
25 als Metallatom Verbindungen der Formel A als monodentat zu betrachten, ausser in den Fällen, wo R7 OH oder OR⁷ darstellen und sie damit bidentat sind, während Verbindungen der Formel B als tetradentat zu betrachten sind.

Die beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen weisen
30 einerseits, in Abwesenheit von Wasser, eine sehr gute Lagerstabilität auf und verfügen andererseits nach ihrer Applikation über eine hohe Frühfestigkeit und härten schnell und vollständig aus.

Zur Erzielung einer schnellen Aushärtung und gleichzeitig einer guten Lagerstabilität der Polyurethanzusammensetzungen hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn das Mol-Verhältnis von (aromatischer Stickstoffverbindung multipliziert mit deren Zähigkeit) zu Bismut im Bereich von 0.2:1 bis 12:1 gewählt wird. Ein kleines Verhältnis, im Bereich von etwa 0.2:1 bis 6:1 ist hierbei zu bevorzugen, da damit bereits eine deutliche Stabilisierung der Zusammensetzung erreicht wird und gleichzeitig die katalytische Aktivität der Bismutverbindung im Wesentlichen erhalten bleibt. (Unter der „katalytischen Aktivität“ einer Bismutverbindung bzw. eines Bismutkatalysators wird hier und im ganzen Dokument die katalytische Wirkung der Bismutverbindung bezeichnet, die bezogen auf ihren Bismutgehalt (in Gewichts-%) auf die Reaktion von Isocyanatgruppen ausgeht.) Hierbei kann das Katalysatorsystem in Mengen von 0.001 bis 1.0 Gewichts-% Bismut, bevorzugt 0.01 bis 0.5 Gewichts-% Bismut, bezogen auf das Gewicht der gesamten Polyurethanzusammensetzung, dosiert sein.

Wenn das Verhältnis mehr als 6:1 beträgt, was, bei Annahme einer Koordinationszahl von 6 für Bismut (oktaedrische Koordination), einem Ligandüberschuss entspricht, verbessert sich die Stabilisierung nur noch unwesentlich, während die katalytische Aktivität zunehmend abnimmt.

Es ist allerdings anzumerken, dass die erwähnte Abnahme der katalytischen Aktivität, die durch die Modifizierung der eingesetzten Bismutverbindung durch die aromatische Stickstoffverbindung entsteht, sich nur auf die Geschwindigkeit der Härtingsreaktion kurz nach der Applikation auswirkt. Die Abnahme lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass die modifizierte Bismutverbindung durch Wasser zuerst aktiviert werden muss und deshalb anfänglich inaktiv bleibt und erst mit der Zeit voll katalytisch wirksam wird (sogenannter „delay“ oder „time-lapse“-Effekt; bei zweikomponentigen Zusammensetzungen hat dieser Effekt eine Erhöhung der Topfzeit zur Folge). Nach Verstreichen dieser Aktivierungsperiode weist die modifizierte Bismutverbindung die gleiche katalytische Aktivität auf wie die unmodifizierte Verbindung und führt dann zu raschem Festigkeitsaufbau und zur schnellen Aushärtung der Polyurethanzusammensetzung. Die anfänglich geringfügig verminderte katalytische Aktivität, wie sie für das beschriebene

Katalysatorsystem beobachtet wird, hat aus den erwähnten Gründen keine nachteiligen Auswirkungen auf die Eigenschaften der erfindungsgemässen Polyurethanzusammensetzung, sondern kann im Gegenteil sogar erwünscht sein, da die Zeitspanne der Verarbeitbarkeit der Zusammensetzung nach der Applikation (die sogenannte Offenzeit) durch die zu Beginn nur langsam ansteigende Viskosität noch erhöht wird.

Die beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen können auch andere in der Polyurethanchemie geläufige metallorganische Katalysatoren als Ko-Katalysatoren enthalten. Besonders vorteilhaft ist eine Kombination des erfindungsgemässen Katalysatorsystems mit Zinnverbindungen, wie beispielsweise Zinn(II)-octoat, Dibutylzinndilaurat oder Dibutylzinndiacetat, da die katalytische Aktivität einer solchen Mischung in der Polyurethanzusammensetzung höher ist als die des erfindungsgemässen Katalysatorsystems allein. Des weiteren können auch noch andere, in der Polyurethanchemie geläufige Katalysatoren als Ko-Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise tertiäre Amine wie z.B. DABCO (= 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) oder 2,2'-Dimorpholinodiethylether. Eine Beimischung solcher Katalysatoren kann für gewisse Anwendungen von Polyurethanzusammensetzungen vorteilhaft sein.

Als zusätzliche Komponenten in den beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen können unter anderem folgende, in der Polyurethanindustrie wohlbekannte Hilfs- und Zusatzmittel vorhanden sein:

Weichmacher, beispielsweise Ester organischer Carbonsäuren oder deren Anhydride, Phthalate, wie beispielsweise Dioctylphthalat oder Diisodecylphthalat, Adipate, wie zum Beispiel Dioctyladipat, Sebacate, organische Phosphor- und Sulfonsäureester, Polybutene und andere, mit Isocyanaten nicht reagierende Verbindungen; Lösemittel; anorganische und organische Füllstoffe, wie zum Beispiel gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Stearaten beschichtet sind, Russe, Kaoline, Aluminiumoxide, Kieselsäuren und PVC-Pulver; Fasern, beispielsweise aus Polyethylen; Pigmente; Rheologie-Modifizierer wie

beispielsweise Verdickungsmittel, zum Beispiel Harnstoffverbindungen, Polyamidwachse, Bentonite oder pyrogene Kieselsäuren; Haftvermittler, insbesondere Silane wie Epoxysilane, Vinylsilane, Isocyanatosilane und mit Aldehyden zu Aldiminosilanen umgesetzte Aminosilane; Trocknungsmittel wie
5 beispielsweise p-Tosylisocyanat und andere reaktive Isocyanate, Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder Molekularsiebe; Stabilisatoren gegen Wärme, Licht- und UV-Strahlung; flammhemmende Substanzen; oberflächenaktive Substanzen wie beispielsweise Netzmittel, Verlaufsmittel, Entlüftungsmittel oder Entschäumer; Fungizide oder das Pilzwachstum
10 hemmende Substanzen; sowie weitere, in der Polyurethanindustrie üblicherweise eingesetzte Substanzen.

Die beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen werden hergestellt und aufbewahrt unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Die
15 Zusammensetzungen sind lagerstabil, d.h. sie können in einer geeigneten Verpackung oder Anordnung, wie beispielsweise in einem Fass, einem Beutel oder einer Kartusche, vor ihrer Anwendung während mehreren Monaten bis zu einem Jahr und länger aufbewahrt werden, ohne dass sie ihre Anwendbarkeit verlieren. Bei der Applikation kommen die Polyurethanzusammensetzungen in
20 Kontakt mit Feuchtigkeit, worauf die Isocyanatgruppen mit Wasser reagieren und das Polymer dadurch aushärten. Entweder kann das zur Aushärtung benötigte Wasser aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), oder die Polyurethanzusammensetzung kann mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt gebracht werden, zum Beispiel durch Bestreichen,
25 beispielsweise mit einem Abglättmittel, durch Besprühen oder mittels Eintauchverfahren, oder es kann der Polyurethanzusammensetzung eine Wasser enthaltende Komponente zugesetzt werden, zum Beispiel in Form einer wasserhaltigen Paste, die beispielsweise über einen Statikmischer eingemischt wird.

30

Die beschriebene Polyurethanzusammensetzung ist geeignet als Dichtstoff aller Art, beispielsweise zum Abdichten von Fugen im Bau, als Klebstoff für das Verkleben von diversen Substraten, beispielsweise zum

Verkleben von Bauteilen bei der Herstellung von Automobilen, Schienenfahrzeugen, Schiffen oder anderen industriellen Gütern, sowie als Beschichtung oder Belag für diverse Artikel beziehungsweise variable Untergründe. Als Beschichtungen bevorzugt sind Schutzanstriche, 5 Versiegelungen, Schutzbeschichtungen und Primer.. Unter den Belägen sind besonders Bodenbeläge als bevorzugt zu nennen. Solche Beläge werden hergestellt, indem typischerweise eine reaktive Zusammensetzung auf den Untergrund gegossen und egalisiert wird, wo sie zu einem Bodenbelag aushärtet. Beispielsweise werden solche Bodenbeläge für Büros, 10 Wohnbereiche, Spitäler, Schulen, Lagerhallen, Parkgaragen und andere private oder industrielle Anwendungen verwendet.

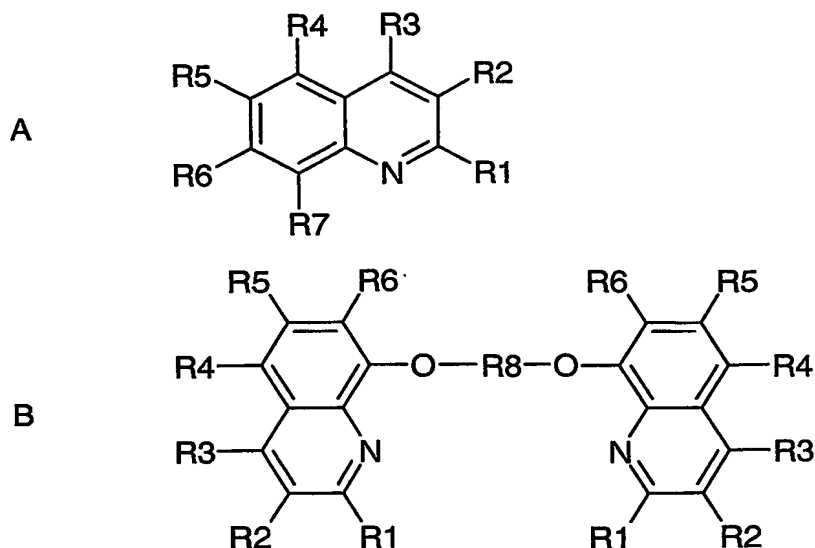
Als besonders bevorzugt findet die erfindungsgemässe Zusammensetzung Anwendung als Klebstoff oder als Primer.

Die Polyurethanzusammensetzung wird mit der Oberfläche eines 15 beliebigen Untergrundes zumindest partiell kontaktiert. Bevorzugt ist eine gleichmässige Kontaktierung in Form eines Dicht- oder Klebstoffes, einer Beschichtung oder eines Belages, und zwar in den Bereichen, welche für den Einsatz eine Verbindung in Form einer Verklebung oder Dichtung benötigen oder aber deren Untergrund abgedeckt sein soll. Es kann durchaus nötig sein, 20 dass der Untergrund bzw. der zu kontaktierende Artikel im Vorfeld des Kontaktierens einer physikalischen und / oder chemischen Vorbehandlung unterzogen werden muss, beispielsweise durch Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dergleichen, oder durch Behandeln mit Reinigern, Lösemitteln, Haftvermittlern, Haftvermittlerlösungen oder Primern, oder dem Aufbringen 25 einer Haftbrücke oder eines Sealers. Nach dem Kontaktieren erfolgt, wie bereits erwähnt, eine Aushärtung unter dem Einfluss von Wasser.

Es hat sich gezeigt, dass die Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1 besonders gut geeignet ist als Klebstoff oder Primer auf lackierten 30 Oberflächen, insbesondere bei Verwendung von Automobillacken, insbesondere bei mehrfach eingebrannten Automobillacken.

Weiterhin beansprucht wird ein Katalysator für Polyurethan-zusammensetzungen, welcher eine Koordinationsverbindung (Komplex) zwischen Bismut und einer aromatischen Stickstoffverbindung der Formel A oder B ist

5



wobei R1, R2, R3, R4, R5, R6 je unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, C₅- bis C₁₂-Alkyl, COOH, COOR' oder Halogen bedeuten. R7 stellt H, Methyl, Ethyl, C₃- bis C₁₂-Alkyl, OH oder OR'' dar und R8 bedeutet Alkylen oder Alkylenether. Schliesslich
10 stellen R' einen Alkylrest und R'' einen Alkylrest oder einen Alkylrest mit Heteroatomen dar.

In der Formel A als R7 bevorzugt ist C₁- bis C₈-Alkyl oder O-(CH₂CH₂O)_x-R' oder O-(CH₂CH(CH₃)O)_x-R' oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für x von 1 – 6, oder OH. Besonders bevorzugt als R7 ist OH.

15 In der Formel B als R8 bevorzugt ist C₁- bis C₈-Alkylen oder (CH₂CH₂O)_yCH₂CH₂ oder (CH₂CH(CH₃)O)_yCH₂CH(CH₃) oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für y von 0 – 5. Besonders bevorzugt sind hierbei Werte von y = 2 oder 3.

20 In den beiden Formeln A oder B sind als Substituenten R1, R2, R3, R4, R5, R6 unabhängig voneinander H oder Methyl bevorzugt. Besonders bevorzugt ist H.

Als besonders geeignet als Katalysator hat sich eine Koordinationsverbindung zwischen Bismut und 8-Hydroxychinolin oder zwischen Bismut und Tetraethylenglykol-bis-(8-chinoly)-ether erwiesen.

- 5 Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass der oben beschriebene Katalysator vorteilhaft für die Herstellung von Polyurethanprepolymeren eingesetzt werden kann. Hierbei wird die Reaktion von mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem Polyol in Gegenwart von mindestens einem oben beschriebenen Katalysator markant beschleunigt, ohne dass dies
10 jedoch zu vermehrten Problemen mit der Lagerstabilität der Prepolymere führt. Dies führt deshalb einerseits zu kürzeren Herstellzeiten eines Polyurethanprepolymeren und andererseits kann dieses Polyurethanprepolymer, und die damit formulierten Produkte länger gelagert werden, ohne dass die Viskosität wesentlich ansteigt.

15

Beispiele

Beispiele 1 – 9 und Vergleichsbeispiele 10 – 26

- 20 Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) und eine Verbindung L der Zähnigkeit Z im angegebenen molaren Verhältnis $L \times Z$ / Bi gemäss Tabellen 1 und 2 wurden in einem Glaskolben vorgelegt und mit Diisodecylphthalat auf einen Gesamtgehalt von formal 2.0 Gew.-% Bismut verdünnt. Die Mischungen
25 wurden unter trockenen Stickstoff gestellt und unter kräftigem Rühren während einer Stunde auf 100 °C erwärmt. Die dabei erhaltenen Katalysator-Lösungen oder -Suspensionen wurden nach dem Erkalten in ein isocyanatterminiertes Polyurethanprepolymer eingemischt, und zwar in einer Menge von 3.0 Gew.-% (d.h. formal 0.06 Gew.-% Bismut) bezogen auf 100 Gew.-% Prepolymer. Das
30 hierbei verwendete Prepolymer wurde wie folgt hergestellt:

259 g Polyol Acclaim® 4200 N (Bayer), 517 g Polyol Caradol® MD34-02 (Shell) und 124 g 4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-

terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.35 Gew.-% und eine Viskosität bei 20 °C von 84 Pa·s.

5 Nach dem Mischen wurde die Zusammensetzung unverzüglich in innenlackierte Aluminium-Tuben eingefüllt, diese dicht verschlossen und im Ofen bei 60 °C gelagert.

Die Prüfung der Mischung erfolgte zuerst nach einem Tag und erneut nach 7 Tagen. Hierbei wurde jeweils die Hautbildungszeit und die Viskosität bestimmt.

10 Die Hautbildungszeit wurde bestimmt, indem die raumtemperatur-warme Zusammensetzung bei 23 °C und ca. 50% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Schichtdicke von 3 mm auf Pappkarton aufgetragen und dann die Zeit bestimmt wurde, die es dauerte, bis die Zusammensetzung beim leichten Antippen ihrer Oberfläche mittels einer Pipette aus LDPE keine
15 Polymerrückstände auf der Pipette mehr zurückliess.

Die Viskosität wurde bei 20 °C auf einem Kegel-Platten-Viskosimeter der Firma Physica gemessen. Der minimale Abstand zwischen Kegel und Platte betrug 0.05 mm; gemessen wurde bei einer konstanten Schergeschwindigkeit von 30 s⁻¹. Die Veränderung der Viskosität ist ein Mass
20 für die Lagerstabilität einer Polyurethanzusammensetzung.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

25 Diese Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 9 (enthaltend jeweils ein erfindungsgemässes Bismut-Katalysatorsystem) (Tabelle 1) gegenüber dem Vergleichsbeispiel 10 (enthaltend ausschliesslich Bismutcarboxylat als Katalysator) (Tabelle 2) allesamt eine bessere Lagerstabilität aufweisen und, je nach verwendeter
30 aromatischer Verbindung L, eine kürzere bis schwach höhere Hautbildungszeit besitzen. Die an sich unerwünschte Erhöhung liegt mit einem Maximalwert von +8% aber durchaus noch im Rahmen des Tolerierbaren.

Tabelle 1: Erfindungsgemässe Bismut-katalysierte Polyurethanzusammensetzungen, stabilisiert mit Verbindung L:
Einfluss der Verbindung L auf Hautbildungszeit und Stabilität.

Bsp.	Verbindung L	Zähigkeit (Z) von L	Verhältnis LxZ / Bi (mol/mol)	Hautbildungs- zeit (min) ¹	Zunahme Viskosität (%) ²
1	Tetraethylenglykol-bis-(8-chinoly)-ether	4	6/1	47	53
2	Imidazol	1	6/1	64	75
3	2-Hydroxymethylpyridin	2	6/1	69	85
4	2,2'-Bipyridyl	2	6/1	72	104
5	5-Methylbenzimidazol	2	6/1	74	88
6	3,5-Dimethylpyrazol	1	6/1	76	77
7	8-Hydroxychinolin (Oxin)	2	6/1	84	16
8	2-Methylchinolin (Chinaldin)	1	6/1	85	85
9	Chinolin	1	6/1	85	95

¹ Messwerte für die einen Tag gelagerte Zusammensetzung. ² relative Zunahme der Viskosität der 7 Tage gelagerten gegenüber der 1 Tag gelagerten Zusammensetzung: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ und normiert auf reines Prepolymer.

Tabelle 2: Vergleichsbeispiele Bismut-katalysierte Polyurethanzusammensetzungen, stabilisiert mit Verbindung L:
Einfluss der Verbindung L auf Hautbildungszeit und Stabilität.

Bsp.	Verbindung L	Zähigkeit (Z) von L	Verhältnis LxZ / Bi (mol/mol)	Hautbildungs- zeit (min) ¹	Zunahme Viskosität (%) ²
10	—	—	—	79	121
11	Zirkon-tetrakis-(2-ethylhexanoat)		6/1	35	>500
12	Brenzkatechin (Catechol)	2	6/1	54	400
13	Salicylaldoxim	2	6/1	58	265
14	2-Acetamidophenol ³	2	6/1	58	190
15	Thiodiglykol-bis-(3-aminocrotonat)	4	6/1	65	360
16	Benzoylacetone	2	6/1	66	165
17	Triphenylphosphin	1	6/1	69	126
18	Glycin ³	2	6/1	73	131
19	Acetylacetone	2	6/1	73	360
20	Triethylphosphit	1	6/1	77	>500
21	Ethylacetoacetat	2	6/1	84	162

¹ Messwerte für die einen Tag gelagerte Zusammensetzung. ² relative Zunahme der Viskosität der 7 Tage gelagerten gegenüber der 1 Tag gelagerten Zusammensetzung: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ und normiert auf reines Prepolymer. ³ Katalysatorsystem ist eine Suspension.

Tabelle 2 (cont.): Vergleichsbeispiele Bismut-katalysierte Polyurethanzusammensetzungen, stabilisiert mit Verbindung L: Einfluss der Verbindung L auf Hautbildungszeit und Stabilität.					
Bsp.	Verbindung L	Zähigkeit (Z) von L	Verhältnis LxZ / Bi (mol/mol)	Hautbildungs- zeit (min) ¹	Zunahme Viskosität (%) ²
22	2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol (Bismuthiol I) ³	4	6/1	150	1
23	Diphenylphosphit	1	6/1	160	26
24	Toluol-4-sulfonyl-isocyanat	1	6/1	160	55
25	2-Mercaptobenzothiazol ³	2	6/1	360	4
26	Thioharnstoff ⁴	2	6/1	n.m. ⁵	n.m. ⁵

¹ Messwerte für die einen Tag gelagerte Zusammensetzung. ² relative Zunahme der Viskosität der 7 Tage gelagerten gegenüber der 1 Tag gelagerten Zusammensetzung: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ und normiert auf reines Prepolymer. ³ Katalysatorsystem ist eine Suspension.

⁴ reduziert Bismut (Bi-Spiegel an Glaswand). ⁵ n.m. = nicht messbar.

Die Vergleichsbeispiele 11 bis 26 (enthaltend nicht erfindungsgemässe Bismut-Katalysatorsysteme) (Tabelle 2) bringen gegenüber dem Vergleichsbeispiel 10 (enthaltend ausschliesslich Bismutcarboxylat als Katalysator) hingegen allesamt keine Verbesserung oder schneiden gar deutlich schlechter ab als jenes. So zeigen die Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 11 bis 21 wohl akzeptable Hautbildungszeiten, sind aber in der Lagerstabilität nicht besser oder gar deutlich schlechter als Vergleichsbeispiel 10. Umgekehrt sind die Vergleichsbeispiele 22 bis 26 gegenüber Vergleichsbeispiel 10 wohl lagerstabiler, besitzen aber alle eine höhere Hautbildungszeit, wobei die Erhöhung mit Werten von +90 bis +356% deutlich ausserhalb des Tolerierbaren liegt. Die Reaktivität dieser Zusammensetzungen unterscheidet sich damit nur noch geringfügig von jener der unkatalysierten Zusammensetzung.

15 **Beispiele 27 – 35**

Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) und eine Verbindung L der Zähnigkeit Z im angegebenen molaren Verhältnis $L \times Z / Bi$ gemäss Tabelle 3 wurden in einem Glaskolben vorgelegt und mit Diisodecylphthalat auf einen Gesamtgehalt von formal 2.0 Gew.-% Bismut verdünnt. Die Mischung wurde unter trockenem Stickstoff gestellt und unter kräftigem Rühren während einer Stunde auf 100 °C erwärmt. Die dabei erhaltene Katalysator-Lösung wurde nach dem Erkalten in das unter Beispiel 1 beschriebene isocyanatterminierte Polyurethanprepolymer eingemischt, und zwar in einer Menge von 3.0 Gew.-% (d.h. formal 0.06 Gew.-% Bismut) bezogen auf 100 Gew.-% Prepolymer, und die Mischungen wie bei Beispiel 1 beschrieben gelagert und geprüft. Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 7 und 27 bis 35 (enthaltend jeweils ein erfindungsgemässes Bismut-Katalysatorsystem) gegenüber dem Vergleichsbeispiel 10 (enthaltend ausschliesslich Bismutcarboxylat als Katalysator) allesamt, d.h. über den ganzen Bereich des Verhältnisses

- zwischen Verbindung L der Zähigkeit Z und Bismut ($L \times Z / Bi$, mol / mol), eine bessere Lagerstabilität aufweisen. Je nach dem eingesetzten Verhältnis ist der Stabilisierungseffekt mehr oder weniger ausgeprägt: Je höher das Verhältnis gewählt wird, desto stabiler ist die Zusammensetzung. Umgekehrt erhöht sich bei einem höheren Verhältnis auch die Hautbildungszeit. Die Erhöhung ist aber auch beim höchsten gewählten Verhältnis in Beispiel 35 noch tolerierbar (+16%). Das gesamthaft beste Eigenschaftsbild (hohe Stabilität, tiefe Hautbildungszeit) ergibt sich für Verhältnisse $L \times Z / Bi$ im mittleren (6/1) bis unteren (0.2/1) Bereich.

10

Tabelle 3: Bismut-katalysierte Polyurethanzusammensetzungen, stabilisiert mit Verbindung L: Einfluss des Verhältnisses $L \times Z / Bi$ auf Hautbildungszeit und Stabilität.

Bsp.	Verbindung L (Z = 2)	Verhältnis $L \times Z / Bi$ (mol/mol)	Hautbildungs- zeit (min) ⁶	Zunahme Viskosität (%) ⁷
10	—	0 / 1	79	121
27	8-Hydroxychinolin	0.2 / 1	80	80
28	8-Hydroxychinolin	0.5 / 1	80	67
29	8-Hydroxychinolin	1.0 / 1	80	50
30	8-Hydroxychinolin	1.5 / 1	81	44
31	8-Hydroxychinolin	2 / 1	82	37
32	8-Hydroxychinolin	4 / 1	83	19
7	8-Hydroxychinolin	6 / 1	84	16
33	8-Hydroxychinolin	8 / 1	87	16
34	8-Hydroxychinolin	10 / 1	92	13
35	8-Hydroxychinolin	12 / 1	92	13

⁶ Messwerte für die einen Tag gelagerte Zusammensetzung. ⁷ relative Zunahme der Viskosität der 7 Tage gelagerten gegenüber der 1 Tag gelagerten Zusammensetzung: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ und normiert auf reines Prepolymer.

Beispiele 36 – 38 und Vergleichsbeispiel 39

- 3 Gewichtsteile Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) und 1 Gewichtsteil Dibutylzinndilaurat (DBTDL; Metatin® Katalysator 712, Acima / Rohm & Haas; Zinn-Gehalt 18.5 Gew.-%) wurden mit einer Verbindung L der Zähigkeit Z im angegebenen molaren Verhältnis $L \times Z / (Bi+Sn)$ gemäss Tabelle 4 in einem Glaskolben vorgelegt und mit Diisodecylphthalat auf einen Gesamtgehalt von formal 1.0 Gew.-% Bismut (bzw. 0.31 Gew.-% Zinn) verdünnt. Die Mischungen wurden unter trockenen Stickstoff gestellt und unter kräftigem Rühren während einer Stunde auf 100 °C erwärmt. Die dabei erhaltenen Katalysator-Lösungen wurden nach dem Erkalten in das unter Beispiel 1 beschriebene isocyanatterminierte Polyurethanprepolymer eingemischt, und zwar in einer Menge von 3.0 Gew.-% (d.h. formal 0.03 Gew.-% Bismut bzw. 0.01 Gew.-% Zinn) bezogen auf 100 Gew.-% Prepolymer, und die Mischungen wie bei Beispiel 1 beschrieben gelagert und geprüft. Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Bismut-/Zinn-katalysierte Polyurethanzusammensetzungen, stabilisiert mit Verbindung L: Einfluss des Zinn-Ko-Katalysators.

Bsp.	Verbindung L (Z = 2)	Verhältnis $L \times Z /$ (Bi+Sn) (mol/mol)	Hautbildungs- zeit (min) ⁸	Zunahme Viskosität (%) ⁹
36	8-Hydroxychinolin	6 / 1	46	14
37	8-Hydroxychinolin	2 / 1	45	40
38	8-Hydroxychinolin	1 / 1	42	68
39	—	0 / 1	40	105

- ⁸ Messwerte für die einen Tag gelagerte Zusammensetzung. ⁹ relative Zunahme der Viskosität der 7 Tage gelagerten gegenüber der 1 Tag gelagerten Zusammensetzung:

$$[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$$
 und normiert auf reines Prepolymer.

Aus den Ergebnissen in Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 36 bis 38 (enthaltend jeweils ein erfindungsgemässes Bismut-Katalysatorsystem, kombiniert mit einem Zinn-Ko-Katalysator) sowohl gegenüber den Beispielen 7, 29 und 31 (enthaltend jeweils ein erfindungsgemässes Bismut-Katalysatorsystem ohne Zinn-Ko-Katalysator), als auch gegenüber dem Vergleichsbeispiel 10 (enthaltend ausschliesslich Bismutcarboxylat als Katalysator, ohne Zinn-Ko-Katalysator), jeweils deutlich niedrigere Hautbildungszeiten aufweisen. Die Lagerstabilität der Zusammensetzungen ist dabei etwa gleich gut wie jene der zinnfreien Zusammensetzungen. Das Vergleichsbeispiel 39, welches Zinn und Bismut enthält, jedoch keine aromatische Stickstoffverbindung, weist zwar gegenüber dem Vergleichsbeispiel 10 eine deutlich schnellere Hautbildungszeit auf, besitzt aber eine mangelhafte Lagerstabilität.

Die Beispiele 36 bis 38 zeigen damit, dass sich die erfindungsgemässen Zusammensetzungen bzw. das erfindungsgemässe Bismut-Katalysatorsystem vorteilhaft mit einem Zinn-Katalysator kombinieren lassen.

20 **Beispiel 40 und Vergleichsbeispiele 41 – 43:**

Dieses Beispiel belegt die Herstellung einer erfindungsgemässen Polyurethanzusammensetzung und ihre Verwendung als Klebstoff.

In einem Vakuummischer wurden 1500 g Prepolymer 1, 250 g Prepolymer 2, 1000 g Kaolin, 625 g Russ, 500 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF), 1000 g Harnstoff-Verdickungsmittel, 25 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Silquest® A-187, OSi Crompton) und 100 g einer der Katalysator-Lösungen 1 bis 4 gemäss Tabelle 5 zu einer knollenfreien, homogenen Paste verarbeitet.

30

Die Prepolymere 1 und 2 wurden wie folgt hergestellt:

Prepolymer 1: 2155 g Polyol Acclaim® 4200 N (Bayer), 4310 g Polyol Caradol® MD34-02 (Shell) und 1035 g 4,4'-Methylen-diphenyldiisocyanat (MDI;

Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.36 Gew.-%.

- 5 Prepolymer 2: 590 g Polyol Acclaim® 4200 N (Bayer), 1180 g Polyol Caradol® MD34-02 (Shell) und 230 g Isophorondiisocyanat (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.12 Gew.-%.

10

Das Harnstoff-Verdickungsmittel wurde wie folgt hergestellt:

- In einem Vakuummischer wurden 1000 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF) und 160 g 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) vorgelegt und leicht aufgewärmt. Dann wurden
15 unter starkem Rühren 90 g Monobutylamin langsam zugetropft. Die entstehende Paste wurde unter Vakuum und Kühlung eine Stunde weitergerührt.

Die Katalysator-Lösungen 1 bis 4 wurden wie folgt hergestellt:

- 20 Katalysator-Lösung 1: Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) und eine Lösung von 8-Hydroxychinolin (Zähigkeit Z = 2) in Diisodecylphthalat (DIDP) wurden im molaren Verhältnis LxZ / Bi von 1.5 / 1 in einem Glaskolben vorgelegt und mit DIDP auf einen Bismut-Gesamtgehalt von formal 5.85 Gew.-%
25 % verdünnt. Die Mischung wurde unter kräftigem Rühren während einer Stunde auf 80 °C erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

- Katalysator-Lösung 2: Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) wurde in
30 einem Glaskolben vorgelegt und mit DIDP auf einen Bismut-Gesamtgehalt von formal 5.85 Gew.-% verdünnt.

Katalysator-Lösung 3: Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) und eine Lösung von Toluol-4-sulfonyl-isocyanat (Zähigkeit $Z = 1$) in Diisodecylphthalat (DIDP) wurden im molaren Verhältnis $L \times Z / Bi$ von 3 / 1 in einem Glaskolben
5 vorgelegt und mit DIDP auf einen Bismut-Gesamtgehalt von formal 5.85 Gew.-% verdünnt.

Katalysator-Lösung 4: 10 g 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) und 1 g Dibutylzinndilaurat (DBTDL; Metatin® Katalysator 712, Acima / Rohm &
10 Haas; Zinn-Gehalt 18.5 Gew.-%) wurden mit 89 g DIDP vermengt und zu einer homogenen Lösung vermischt.

Die so erhaltenen Klebstoffe wurden unmittelbar nach ihrer Herstellung in Aluminium-Kartuschen mit einem Durchmesser von 45 mm abgefüllt, diese
15 luftdicht verschlossen und im Ofen bei 60 °C gelagert. Nach einem Tag wurden die Klebstoffe auf Auspresskraft, Hautbildungszeit, Frühfestigkeit sowie auf Haftungseigenschaften geprüft. Nach 7 Tagen wurde die Auspresskraft erneut gemessen.

Die Auspresskraft (APK) wurde an jeweils einer frisch geöffneten,
20 raumtemperaturwarmen Kartusche ermittelt, wobei der Klebstoff an der Kartuschenspitze bei Raumtemperatur durch eine Öffnung von 5 mm gepresst wurde. Das Auspressen erfolgte durch eine Zugprüfmaschine mit einer konstanten Geschwindigkeit von 60 mm/min.

Die Hautbildungszeit (HBZ) wurde so wie in Beispiel 1 beschrieben
25 bestimmt.

Die Frühfestigkeit wurde wie folgt bestimmt. Zuerst wurden zwei Glasplättchen 40 x 100 x 6mm auf der zu verklebenden Seite mit Sika® Aktivator (erhältlich bei Sika Schweiz AG) vorbehandelt. Nach einer Ablüftezeit von 10 Minuten wurde der Klebstoff als Dreiecksraupe entlang der Längskante auf
30 einem Glasplättchen appliziert. Nach ca. einer Minute wurde der Klebstoff unter Verwendung des zweiten Glasplättchens mittels einer Zugmaschine (Zwick) auf 4 mm Kleb-Dicke verpresst (entsprechend einer Verklebungsbreite von ca. 1 cm), dann für 90 Minuten bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit

gelagert und anschliessend mit einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/min auseinandergezogen und die maximale Kraft hierfür registriert in N/cm².

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 5
5 aufgeführt.

Tabelle 5: Eigenschaften der Polyurethanzusammensetzungen					
Beispiel	Katalysator-Lösung	APK frisch ¹⁰ (N)	APK gelagert ¹¹ (N)	HBZ ¹² (min)	Frühfestigkeit ¹³ (N/cm ²)
40	1	632	779	25	20
41	2	912	>2000	15	21
42	3	615	643	36	8
43	4	689	784	17	22

¹⁰ Auspresskraft nach einem Tag Lagerung bei 60 °C. ¹¹ Auspresskraft nach 7 Tagen Lagerung bei 60 °C. ¹² Hautbildungszeit. ¹³ nach 90 Minuten.

10 Für die Haftungsversuche wurde der Untergrund mit Isopropanol vorgereinigt und nach 30 Sekunden Ablüftezeit der Klebstoff aus der Aluminium-Kartusche als Dreiecksraupe appliziert.

Nach 7 Tagen bei Lagerung bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchtigkeit (in Tabelle 6 als RT angegeben) und weiteren 7 Tagen bei 40
15 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit (in Tabelle 6 als KK (Kondenswasserklima) angegeben) wurde die Haftung mittels „Raupentest“ getestet. Hierbei wird am Ende knapp über der Klebefläche eingeschnitten. Das eingeschnittene Ende der Raupe wird mit einer Rundzange festgehalten und vom Untergrund gezogen. Dies geschieht durch vorsichtiges Aufrollen der Raupe auf die
20 Zangenspitze, sowie Plazieren eines Schnittes senkrecht zur Raupenziehrichtung bis auf den blanken Untergrund. Die Raupenabziehggeschwindigkeit ist so zu wählen, dass ca. alle 3 Sekunden ein Schnitt gemacht werden muss (Schnittabstand ca. 2 bis 3 mm). Die Teststrecke muss

mindestens 8 cm betragen. Die Bewertung der Hafteigenschaften erfolgt anhand des nach dem Abziehen der Raupe auf dem Untergrund zurückbleibenden Klebstoffs (Kohäsionsbruch), und zwar durch Abschätzen der kohäsiven Anteils der Haftfläche, gemäss folgender Skala:

5

1 = > 95% Kohäsionsbruch

2 = 75 – 95% Kohäsionsbruch

3 = 25 – 75% Kohäsionsbruch

4 = < 25% Kohäsionsbruch

10

5 = adhäsiver Bruch

Durch den Zusatz „P“ wird angegeben, dass der Primer sich vom Untergrund ablöst, und deshalb die Haftung des Primers auf dem Untergrund eine Schwachstelle darstellt. Testresultate mit Kohäsionsbruchwerten von weniger als 75% gelten als ungenügend.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Haftung der Polyurethanzusammensetzungen auf mit Automobillacken beschichteten Stahlblechen					
		2K-PUR Klarlack		Acrylat-Pulverklarlack	
Einbrand ¹⁴	Lagerung	1x	5x	1x	5x
Beispiel 40	RT	1	1	1	1
	KK	1	1	1	1
Beispiel 41	RT	1	1	1	1
	KK	1	1	1	1
Beispiel 42	RT	1	1	1	1
	KK	1	1	1	1
Beispiel 43	RT	1	4	4	4
	KK	1	4	4	4

¹⁴ Anzahl Einbrandzyklen des Lackes (jeweils 20 min bei 135 °C pro Einbrandzyklus).

Die Ergebnisse in Tabelle 5 und Tabelle 6 zeigen, dass die erfindungsgemässe Polyurethanzusammensetzung des Beispiels 40 für eine Anwendung als Klebstoff geeignete Eigenschaften aufweist, nämlich eine ausgezeichnete Lagerstabilität (sichtbar anhand der geringen Differenz zwischen Auspresskraft frisch und Auspresskraft gelagert), eine hohe Frühfestigkeit, sowie gute Haftungseigenschaften auf Automobillacken der neueren Generation, insbesondere auch bei Mehrfacheinbrand. Zudem erlaubt die etwas höhere Hautbildungszeit tendenziell eine längere Verarbeitbarkeit des Klebstoffs nach der Applikation. Die Klebstoff-Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 41 bis 43 (enthaltend nicht erfindungsgemässe Bismut-Katalysatorsysteme) weisen gegenüber Beispiel 40 allesamt Schwächen auf. Die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 41 (enthaltend ausschliesslich Bismutcarboxylat als Katalysator) hat wohl eine hohe Frühfestigkeit und besitzt gute Haftungseigenschaften; sie ist aber nicht ausreichend lagerstabil. Die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 42 (enthaltend ein Katalysatorsystem aus Bismutcarboxylat und Toluol-4-sulfonyl-isocyanat) ist lagerstabil und besitzt gute Haftungseigenschaften; sie härtet aber viel zu langsam aus und weist deshalb eine tiefe Frühfestigkeit auf. Die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 43 (enthaltend ein tertiäres Amin als Katalysator) schliesslich ist lagerstabil und weist eine hohe Frühfestigkeit auf; ihre Haftungseigenschaften sind hingegen ungenügend.

Beispiel 44 und Vergleichsbeispiele 45 – 46:

Dieses Beispiel belegt die Herstellung einer erfindungsgemässen Polyurethanzusammensetzung und ihre Verwendung als Primer.

Dem Polyurethanprimer Sika® Primer-209 (kommerziell erhältlich bei Sika Schweiz AG), welcher ein Polyurethanprepolymer enthält, wurde ein Katalysatorsystem gemäss Tabelle 7 zugegeben, dieses unter Stickstoff gut einmischt und die Mischung auf ein mit Isohexan gereinigtes Blech, welches mit einem mehrfach eingebrannten Automobillack beschichtet war, mittels Pinsel appliziert. Nach einer Ablüftezeit von 30 Minuten wurde SikaTack®-Plus HM (kommerziell erhältlich bei Sika Schweiz AG), ein hochmoduliger, feuchtigkeitshärtender Polyurethanklebstoff, welcher auf 80 °C vorgewärmt

wurde, mittels Kartusche appliziert. Die Haftung des Klebstoffs wurde nach Lagerung bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchtigkeit geprüft.

Die Lagerstabilität der Beispiele in Tabelle 7 wurde durch den Viskositätsanstieg nach 30 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur beziehungsweise 50°C im direkten Vergleich zu Sika® Primer-209 beurteilt.

Tabelle 7: Haftung der Polyurethanprimer auf mit Automobillacken beschichteten Stahlblechen (2K-PU-Klarlack, bei 150 °C 5x während je 20 Minuten eingebrannt)

Beispiel	Zugegebenes Katalysatorsystem	Haftung	Lagerstabilität	
			RT	50°C
44	0.5 Gew.-% ¹⁵ NeoBi 200 ¹⁶ und 0.025 Gew.-% ¹⁵ 8-Hydroxychinolin	1	Gut	Gut
45	0.5 Gew.-% ¹⁵ NeoBi 200 ¹⁶	1	Schlecht	Schlecht
46	—	5P–4P	Gut	Gut

¹⁵ bezogen auf Sika® Primer-209. ¹⁶ NeoBi 200 = Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%).

10

Die Resultate der Tabelle 7 zeigen, dass die erfindungsgemässe Polyurethanzusammensetzung des Beispiels 44 für eine Anwendung als Primer geeignete Eigenschaften aufweist, nämlich sowohl gute Haftung auf Automobillacken, als auch eine gute Lagerstabilität. Die Primer-Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 45 und 46 weisen gegenüber Beispiel 44 hingegen Schwächen auf: Die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 45 (Zugabe von Bismutcarboxylat als Katalysator) hat wohl gute Haftungseigenschaften auf Automobillacken, ist aber nicht ausreichend lagerstabil; die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 46 (keine Katalysatorzugabe) ist zwar lagerstabil, hat aber ungenügende Haftungseigenschaften auf der neuen Generation von Automobillacken.

20

Patentansprüche

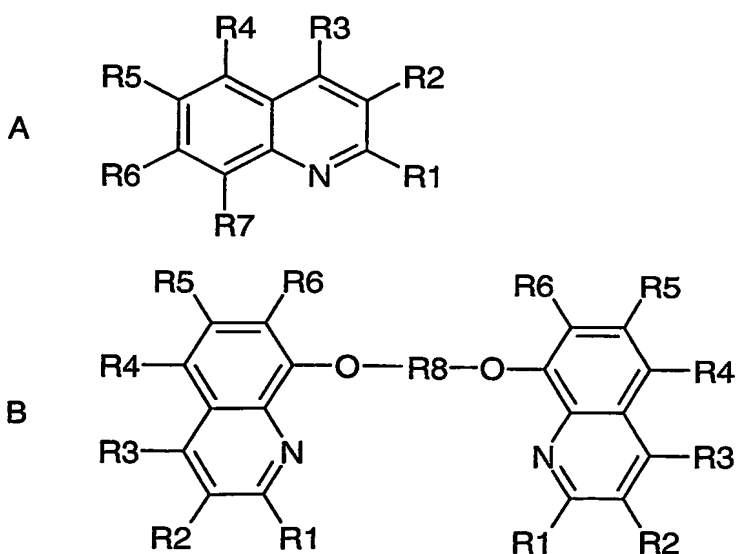
1. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung umfassend

5 mindestens ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen, hergestellt aus mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem Polyol;

und

10 mindestens ein Katalysatorsystem, welches erhältlich ist aus mindestens einer Bismutverbindung und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung.

2. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Stickstoffverbindung die Formel A oder B aufweist,



wobei R1, R2, R3, R4, R5, R6 je unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, C₅- bis C₁₂-Alkyl, COOH, COOR' oder Halogen bedeuten, R7 H, Methyl, Ethyl, C₃- bis C₁₂-Alkyl, OH oder OR'' bedeuten und R8 Alkylen oder Alkylenether, sowie R' Alkyl und R'' Alkyl oder Alkyl mit Heteroatomen bedeuten.

3. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der aromatischen Stickstoffverbindung der Formel A R^7 H, Methyl, Ethyl, C_3 - bis C_8 -Alkyl oder $O-(CH_2CH_2O)_x-R'$ oder $O-(CH_2CH(CH_3)O)_x-R'$ oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für x von 1 – 6, oder OH, bevorzugt OH bedeutet.
4. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der aromatischen Stickstoffverbindung der Formel B R^8 C_1 - bis C_8 -Alkylen oder $(CH_2CH_2O)_yCH_2CH_2$ oder $(CH_2CH(CH_3)O)_yCH_2CH(CH_3)$ oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für y von 0 – 5, insbesondere y = 2 oder 3, bedeutet.
5. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der aromatischen Stickstoffverbindung der Formel A oder B die Substituenten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 je unabhängig voneinander H oder Methyl, insbesondere H, sind.
6. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bismutverbindung ein Bismutcarboxylat $Bi(OOC-R''')_3$ ist, wobei R''' ein C_5 - bis C_{17} -Alkylrest, insbesondere C_5 - bis C_{11} -Alkylrest, bevorzugt C_7 - oder C_9 -Alkylrest bedeutet.
7. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Katalysator-System das Mol-Verhältnis von (aromatische Stickstoffverbindung multipliziert mit der Zähigkeit der aromatischen Stickstoffverbindung) zu Bismut 0.2:1 bis 12:1, insbesondere 0.2:1 bis 6:1, beträgt.

8. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Stickstoffverbindung mit Bismut eine koordinative Bindung eingeht.

5

9. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens eine Zinnverbindung vorhanden ist.

- 10 10. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung feuchtigkeitshärtend ist.

11. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 10, umfassend zusätzlich einen Schritt der Herstellung des Katalysatorsystems durch Umsetzung einer Bismutverbindung mit mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung.

12. Verwendung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 10 als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag.

13. Verwendung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 10 als Primer.

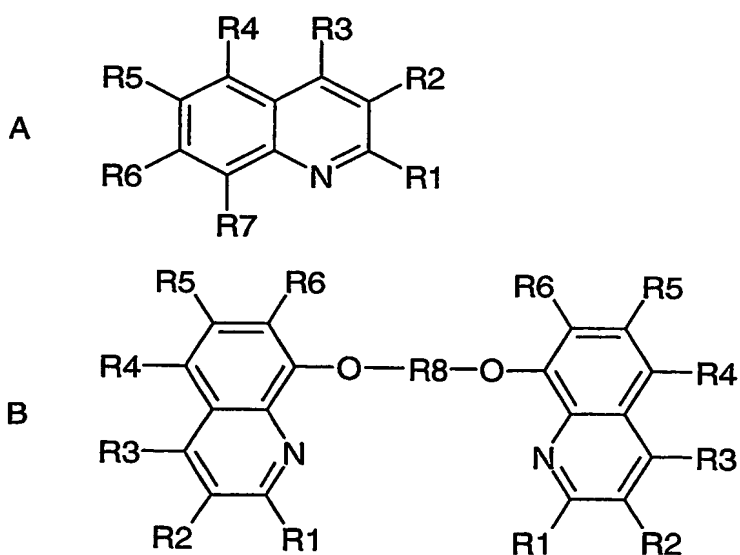
14. Verfahren zum Verkleben, Abdichten oder Beschichten einer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 10 umfasst.

15. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche ein Lack, vorzugsweise ein Automobillack, insbesondere ein mehrfach eingebrannter Automobillack, ist.

16. Verfahren gemäss Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt des Aushärtens an der Luft umfasst.

5 17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 14 – 16, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Schritt des Kontaktierens mit einer wasserhaltigen Komponente oder eine Beimischung derselben umfasst.

10 18. Katalysator für Polyurethanzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Koordinationsverbindung zwischen Bismut und einer aromatischen Stickstoffverbindung der Formel A oder B ist,



15 wobei R1, R2, R3, R4, R5, R6 je unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, C₅- bis C₁₂-Alkyl, COOH, COOR' oder Halogen bedeuten, R7 H, Methyl, Ethyl, C₃- bis C₁₂-Alkyl, OH oder OR'' bedeuten und R8 Alkylen oder Alkylenether, sowie R' Alkyl und R'' Alkyl oder Alkyl mit Heteroatomen bedeuten.

20 19. Katalysator für Polyurethanzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Koordinationsverbindung zwischen

Bismut und 8-Hydroxychinolin oder zwischen Bismut und Tetraethylenglykol-bis-(8-chinoly)-ether ist.

- 5 20. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanprepolymers, dadurch gekennzeichnet, dass für die Reaktion von mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem Polyol ein Katalysator gemäss Anspruch 18 oder 19 eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/12 C08G18/30 C08G18/22 C09D175/04 C09J175/04
B01J31/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D C09J B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 786 655 A (HESS HEINRICH ET AL) 22 November 1988 (1988-11-22) claims 1-6; example 3	1,6-8, 10-17
A	GB 1 550 235 A (BAYER AG) 8 August 1979 (1979-08-08) claims 1-24	1-20
X	US 4 874 831 A (HOUSE DAVID W ET AL) 17 October 1989 (1989-10-17) column 7, line 37 - line 64; examples IV,V	1,6-8, 10-17
X	EP 0 376 674 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 4 July 1990 (1990-07-04) examples 1-3	1,6-8, 10-17
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

'E' earlier document but published on or after the international filing date

'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

'Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2004

Date of mailing of the international search report

23/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheuer, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10931

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 761 705 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12 March 1997 (1997-03-12) claims 1-8</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10931

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4786655	A	22-11-1988	DE 3640855 A1 CA 1290889 C DE 3788939 D1 EP 0269943 A2 JP 63142017 A US 4894429 A	09-06-1988 15-10-1991 10-03-1994 08-06-1988 14-06-1988 16-01-1990
GB 1550235	A	08-08-1979	DE 2603834 A1 BE 850910 A1 FR 2339633 A1	04-08-1977 01-08-1977 26-08-1977
US 4874831	A	17-10-1989	US 4960620 A	02-10-1990
EP 0376674	A	04-07-1990	CA 2006725 A1 CN 1048225 A ,B DE 68921866 D1 DE 68921866 T2 EP 0376674 A1 JP 2258877 A KR 9303016 B1 US 5059671 A	28-06-1990 02-01-1991 27-04-1995 27-07-1995 04-07-1990 19-10-1990 16-04-1993 22-10-1991
EP 0761705	A	12-03-1997	DE 19532294 A1 AT 186926 T CA 2184559 A1 DE 59603706 D1 EP 0761705 A1 ES 2140759 T3 JP 9132754 A US 5756634 A	06-03-1997 15-12-1999 02-03-1997 30-12-1999 12-03-1997 01-03-2000 20-05-1997 26-05-1998

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10931

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/12 C08G18/30 C08G18/22 C09D175/04 C09J175/04
B01J31/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D C09J B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 786 655 A (HESS HEINRICH ET AL) 22. November 1988 (1988-11-22) Ansprüche 1-6; Beispiel 3	1,6-8, 10-17
A	GB 1 550 235 A (BAYER AG) 8. August 1979 (1979-08-08) Ansprüche 1-24	1-20
X	US 4 874 831 A (HOUSE DAVID W ET AL) 17. Oktober 1989 (1989-10-17) Spalte 7, Zeile 37 - Zeile 64; Beispiele IV, V	1,6-8, 10-17
X	EP 0 376 674 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 4. Juli 1990 (1990-07-04) Beispiele 1-3	1,6-8, 10-17
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scheuer, S

INTERNATIONALEFORSCHUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10931

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 761 705 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12. März 1997 (1997-03-12) Ansprüche 1-8</p> <p>-----</p>	1-20

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Kennzeichen

PCT/EP 03/10931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4786655 A	22-11-1988	DE 3640855 A1	09-06-1988
		CA 1290889 C	15-10-1991
		DE 3788939 D1	10-03-1994
		EP 0269943 A2	08-06-1988
		JP 63142017 A	14-06-1988
		US 4894429 A	16-01-1990
GB 1550235 A	08-08-1979	DE 2603834 A1	04-08-1977
		BE 850910 A1	01-08-1977
		FR 2339633 A1	26-08-1977
US 4874831 A	17-10-1989	US 4960620 A	02-10-1990
EP 0376674 A	04-07-1990	CA 2006725 A1	28-06-1990
		CN 1048225 A ,B	02-01-1991
		DE 68921866 D1	27-04-1995
		DE 68921866 T2	27-07-1995
		EP 0376674 A1	04-07-1990
		JP 2258877 A	19-10-1990
		KR 9303016 B1	16-04-1993
		US 5059671 A	22-10-1991
EP 0761705 A	12-03-1997	DE 19532294 A1	06-03-1997
		AT 186926 T	15-12-1999
		CA 2184559 A1	02-03-1997
		DE 59603706 D1	30-12-1999
		EP 0761705 A1	12-03-1997
		ES 2140759 T3	01-03-2000
		JP 9132754 A	20-05-1997
		US 5756634 A	26-05-1998

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/033519 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/12**,
18/30, 18/22, C09D 175/04, C09J 175/04, B01J 31/18

GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010931

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. Oktober 2003 (01.10.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
02022561.1 8. Oktober 2002 (08.10.2002) EP

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse
50, CH-6340 Baar (CH).

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten
Fassung: 26. Mai 2005

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BURCKHARDT, Urs
[CH/CH]; Allenmoosstrasse 66, CH-8057 Zürich (CH).
DIENER, Andreas [CH/CH]; Speerstrasse 28, CH-8637
Laupen (CH).

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe PCT Gazette Nr. 21/2005 vom 26. Mai 2005, Sec-
tion II

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BISMUTH-CATALYZED POLYURETHANE COMPOSITION

(54) Bezeichnung: BISMUTKATALYSIERTE POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to a single-component polyurethane composition comprising at least one polyurethane pre-polymer which is provided with terminal isocyanate groups and is made of at least one polyisocyanate and at least one polyol, and at least one catalyst system that is obtained from at least one bismuth compound and at least one aromatic nitrogen compound. The invention also relates to a use of said polyurethane composition as an adhesive, sealant, coating, or lining. Further disclosed are catalysts for polyurethane compositions, which represent coordination compounds between bismuth and at least one aromatic nitrogen compound.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine einkomponentige Polyurethanzusammensetzung, welche mindestens ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen, welches aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt wird, sowie mindestens ein Katalysatorsystem, welches aus mindestens einer Bismutverbindung und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung erhältlich ist, umfassen. Zusätzlich betrifft die Erfindung eine Verwendung dieser Polyurethanzusammensetzung als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag. Schliesslich werden Katalysatoren für Polyurethanzusammensetzungen offenbart, die Koordinationsverbindungen zwischen Bismut und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung darstellen.



WO 2004/033519 A1

5

BISMUTKATALYSIERTE POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG**Technisches Gebiet**

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Polyurethanzusam-
10 mensetzungen sowie Katalysatoren für Polyurethanzusammensetzungen.

Stand der Technik

Polyurethanzusammensetzungen werden seit langem in vielen
Bereichen eingesetzt. Einerseits sind zweikomponentige Polyurethanzusam-
15 mensetzungen bekannt, welche in der einen Komponente Isocyanate enthalten
und in der zweiten Komponente eine mit Isocyanatgruppen reaktive
Verbindung wie beispielsweise ein Amin. Solche Systeme zeichnen sich durch
eine äusserst schnelle Aushärtung nach dem Mischen der Komponenten aus.
Andererseits sind auch einkomponentige Polyurethanzusammensetzungen
20 bekannt. Diese Polyurethanzusammensetzungen enthalten reaktive Isocyanate
und härten unter dem Einfluss von Wasser aus. Das Wasser hierfür stammt
normalerweise aus der Luft (Luftfeuchtigkeit). Durch die Diffusion des Wassers
bedingt, erfolgt die Aushärtung dieser Zusammensetzungen nach ihrer
Applikation bedeutend langsamer als bei zweikomponentigen Systemen. Dies
25 ist speziell bei ungünstigen Applikationsbedingungen, wie etwa tiefer
Temperatur oder niedriger Luftfeuchtigkeit, sehr ausgeprägt und führt dann
häufig zu unvollständiger Aushärtung und damit zu geringer mechanischer
Endfestigkeit der Zusammensetzung. Durch die langsame Härtingsreaktion
bedingt, verfügt eine einkomponentige Zusammensetzung zudem nur über
30 eine geringe Frühfestigkeit (die Festigkeit nach einer gewissen Zeit, vor der
vollständigen Aushärtung der Zusammensetzung), was eine frühzeitige
Materialbelastung, wie sie vom Anwender in vielen Fällen gewünscht wird,
ausschliesst. Um dem Problem tiefer Aushärtungsgeschwindigkeit, geringer

Frühfestigkeit und unvollständiger Aushärtung zu entgegnen, werden üblicherweise Katalysatoren eingesetzt. Für einkomponentige feuchtigkeitsreaktive Polyurethanzusammensetzungen geeignete Katalysatoren enthalten oft Zinnverbindungen, vielfach kombiniert mit tertiären

5 Aminen. Solche Zinn-Katalysatoren kommen jedoch in neuerer Zeit seitens der Anwender immer mehr unter Druck wegen toxikologischer Bedenken. Deshalb besteht ein zunehmender Bedarf nach toxikologisch günstigeren Alternativen zu den Zinn-Katalysatoren.

Bismut-Katalysatoren haben eine weit geringere Akuttoxizität als die

10 erwähnten Zinn-Katalysatoren und sind diesen aus Anwendersicht deshalb deutlich vorzuziehen. Als Bismut-Katalysatoren für Polyurethanzusammensetzungen bekannt sind beispielsweise Bismutcarboxylate, z.B. Bismut-Octoat, wie in WO 98/36007 erwähnt. Allerdings ist die katalytische Aktivität von Bismut-Verbindungen in Bezug auf die Isocyanat-Wasser-Reaktion deutlich

15 geringer als jene von Zinn-Katalysatoren. Die für eine ausreichende Härtungsgeschwindigkeit notwendige hohe Katalysatordosis führt aber dazu, dass Polyurethanzusammensetzungen, die solche Bismutcarboxylate enthalten, nicht über die ganze Dauer der vom Anwender geforderten Haltbarkeit, meist mehrere Monate bis ein oder zwei Jahre, anwendbar

20 bleiben, weil die Isocyanatgruppen der Zusammensetzung unter der Wirkung des Bismut-Katalysators, auch in Abwesenheit von Wasser, Reaktionen eingehen. In der Praxis zeigt sich die ungenügende Lagerstabilität einer solchen Zusammensetzung im stetig fortschreitenden Anstieg der Viskosität über die Lagerzeit, was mit der zunehmenden Verschlechterung ihrer

25 Applikationseigenschaften, bis zum Verlust der Applizierbarkeit, einhergeht.

Bisher bekannte einkomponentige Polyurethanzusammensetzungen, welche sowohl lagerstabil sind als auch mit Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit rasch aushärten, haben überdies oft Schwächen in bezug auf ihre Haftungseigenschaften auf Lacken, wie sie im Automobilbau eingesetzt

30 werden und deshalb dem Fachmann als „Automobillacke“ bekannt sind. Insbesondere die neuere Generation von Automobillacken lässt sich mit feuchtigkeitshärtenden einkomponentigen Polyurethanklebstoffen oft nur unzureichend bekleben. In den Fällen, wo solche Lacke mehrfach eingebrannt

werden, ist es besonders schwierig, eine gute Haftung des Klebstoffs auf dem Untergrund zu erreichen und diese auch langfristig zu erhalten.

5 Darstellung der Erfindung

Es war die Aufgabe dieser Erfindung, eine feuchtigkeitshärtende einkomponentige Polyurethanzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche einerseits in Abwesenheit von Wasser ausreichend lagerstabil ist, und welche andererseits nach ihrer Applikation unter Gewährung einer ausreichend
10 langen Offenzeit rasch und vollständig aushärtet sowie eine hohe Frühfestigkeit aufweist. Die Zusammensetzung sollte zusätzlich über gute Haftungseigenschaften auf Automobillacken, insbesondere mehrfach eingebrannten Automobillacken, verfügen.

Überraschenderweise wurde nun eine feuchtigkeitshärtende einkomponentige Polyurethanzusammensetzung mit den gewünschten
15 Eigenschaften gefunden. Die beschriebene Zusammensetzung enthält ein Katalysatorsystem, welches aus einer Bismutverbindung und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung besteht. Die beschriebene Zusammensetzung ist einerseits in Abwesenheit von Wasser äusserst
20 lagerstabil und verfügt andererseits nach ihrer Applikation über hohe Frühfestigkeiten und härtet schnell und vollständig aus. Sie ist gut verarbeitbar und weist überdies sehr gute Haftungseigenschaften auf Automobillacken auf, insbesondere auch auf solchen Automobillacken, die mehrfach eingebrannt wurden. Die beschriebene Zusammensetzung ist geeignet für die Verwendung
25 als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einkomponentige Polyurethanzusammensetzungen, welche mindestens ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanat-
30 endgruppen, welches aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt wird, sowie mindestens ein Katalysatorsystem,

welches aus mindestens einer Bismutverbindung und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung erhältlich ist, umfassen.

Das Präfix ‚Poly‘ in ‚Polyol‘ und ‚Polyisocyanat‘ beschreibt hierbei und im Folgenden, dass die Anzahl der jeweiligen funktionellen Gruppen pro Molekül 2 oder grösser ist.

Unter einer ‚aromatischen Stickstoffverbindung‘ wird im gesamten vorliegenden Dokument eine aromatische Verbindung verstanden, die mindestens ein Stickstoffatom, welches Teil des aromatischen Systems ist, enthält, und dem Fachmann auch als Stickstoff-Heteroaromat bekannt ist.

Das Polyurethanprepolymer wird aus mindestens einem Polyol und mindestens einem Polyisocyanat hergestellt. Die Umsetzung des Polyols mit einem Polyisocyanat kann dadurch erfolgen, dass das Polyol und das Polyisocyanat mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 100 °C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren und/oder bei den gewählten Reaktionsbedingungen mit Isocyanaten nicht reaktiven Lösemitteln und/oder Weichmachern, zur Reaktion gebracht werden, wobei das Polyisocyanat im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht das Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen. Der Überschuss an Polyisocyanat wird so gewählt, dass im Polyurethanprepolymer nach der Umsetzung aller Hydroxylgruppen des Polyols ein Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 0.1 bis 15 Gewichts-%, bevorzugt 0.5 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf das gesamte Polyurethanprepolymer, verbleibt.

Die für die Prepolymerherstellung eingesetzten Polyole sind solche, wie sie in der Polyurethanchemie üblicherweise verwendet werden. Neben Hydroxylgruppen-enthaltenden Polyacrylaten, Polyestern, Polycarbonaten und Polybutadienen von besonderem Interesse sind die Polyoxyalkylenpolyole, insbesondere Polyoxyethylenpolyole, Polyoxypropylenpolyole und Polyoxybutylenpolyole, vorzugsweise Polyoxyalkylendiole oder -triole. Das Molekulargewicht der Polyole liegt typischerweise im Bereich von 250 – 30'000 g/mol, insbesondere 500 – 15'000 g/mol. Bevorzugt werden Polyole mit einem Molekulargewicht von 800 – 6'000 g/mol eingesetzt. Unter ‚Molekulargewicht‘ oder ‚Molgewicht‘ versteht man hierbei und im Folgenden stets das Molekulargewichtsmittel M_w .

Bevorzugt als Polyole sind reine Polyoxypropylenpolyole sowie sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylenpolyole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Propoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

Weiterhin bevorzugt als Polyole sind Polyoxyalkylenpolyole mit einem Gesamt-Ungesättigtheitsgrad von <0.04 mEq/g, bevorzugt <0.02 mEq/g und besonders bevorzugt <0.017 mEq/g. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen solche Polyoxyalkylenpolyole ein Molekulargewicht von 2'000 bis 30'000 g/mol auf.

Bei diesen speziellen Polyoxyalkylenpolyolen handelt es sich um Umsetzungsprodukte eines Startermoleküls mit Alkylenoxiden wie 1,2-Propylenoxid oder Ethylenoxid, wobei die Alkylenoxide einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden können. Als Polymerisationskatalysator dient üblicherweise ein sogenannter Double Metal Cyanid Komplex, kurz DMC-Katalysator genannt. Solche Polyole sind kommerziell erhältlich zum Beispiel unter den Namen Acclaim® und Arcol® der Firma Bayer, Preminol® der Firma Asahi Glass, Alcupol® der Firma Repsol sowie Poly-L® der Firma Arch Chemicals. Durch die Verwendung eines DMC-Katalysators bei ihrer Herstellung weisen sie einen sehr niedrigen Ungesättigtheitsgrad auf. Das bedeutet, dass der Gehalt dieser Polyole an Polyoxypropylenen, welche an einem Kettenende eine Doppelbindung und am anderen Kettenende eine OH-Gruppe als Endgruppen tragen (sogenannte „Monole“), sehr niedrig ist. Monole entstehen dadurch, dass Propylenoxid während der Propoxylierung zu Allylalkohol isomerisiert, was die Bildung von allyl-terminierten Polyoxypropylenen zur Folge hat. Der Grad an Ungesättigtheit wird gemessen nach ASTM D-2849-69, „Testing Urethane Foam Polyol Raw Materials“, und angegeben als Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g). Der Gesamt-Ungesättigtheitsgrad (mEq/g) dieser Polyole entspricht dem Gehalt an Monol. Aus dem mittleren Molekulargewicht (oder auch mit dem Gesamt-OH-Gehalt) und dem Gesamt-Ungesättigtheitsgrad lässt sich die mittlere OH-Funktionalität des Polyols

berechnen. Es können auch Mischungen der genannten Polyole verwendet werden.

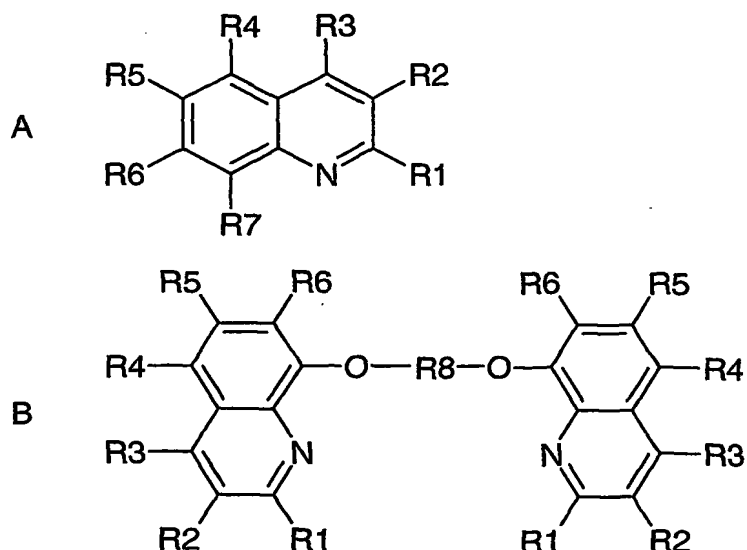
Zusätzlich zu diesen genannten Polyolen können niedrigmolekulare Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin und Zuckeralkohole und andere höherwertige Alkohole, sowie Mischungen der vorgenannten hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen bei der Herstellung des Polyurethanprepolymers mitverwendet werden.

Für die Herstellung des Polyurethanprepolymers werden Polyisocyanate verwendet. Bevorzugte Polyisocyanate sind Diisocyanate. Als Beispiele seien die folgenden, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Isocyanate erwähnt:

2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat (TDI) und beliebige Gemische dieser Isomeren, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), die stellungsisomeren Diphenylmethandiisocyanate sowie Oligomere und Polymere dieser Isocyanate, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecathymethyldiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'- und -4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Tetramethylxylyldiisocyanat, sowie beliebige Mischungen der vorgenannten Isocyanate.

Die Polyurethanzusammensetzung enthält weiterhin mindestens ein Katalysatorsystem, welches erhältlich ist aus mindestens einer Bismutverbindung und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung.

Bei der aromatischen Stickstoffverbindung handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit der Formel A oder B,



wobei R1, R2, R3, R4, R5, R6 je unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, C₅- bis C₁₂-Alkyl, COOH, COOR' oder Halogen bedeuten. R7 stellt H, Methyl, Ethyl, C₃- bis C₁₂-Alkyl, OH oder OR'' dar und R8 bedeutet Alkylen oder Alkylenether. Schliesslich stellen R' einen Alkylrest und R'' einen Alkylrest oder einen Alkylrest mit Heteroatomen dar.

10

In der Formel A als R7 bevorzugt ist Methyl, Ethyl, C₃- bis C₈-Alkyl oder O-(CH₂CH₂O)_x-R' oder O-(CH₂CH(CH₃)O)_x-R' oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für x von 1 – 6, oder OH. Besonders bevorzugt als R7 ist OH.

15

In der Formel B als R8 bevorzugt ist C₁- bis C₈-Alkylen oder (CH₂CH₂O)_yCH₂CH₂ oder (CH₂CH(CH₃)O)_yCH₂CH(CH₃) oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für y von 0 – 5. Besonders bevorzugt sind hierbei Werte von y = 2 oder 3.

In den beiden Formeln A oder B sind als Substituenten R1, R2, R3, R4, R5, R6 unabhängig voneinander H oder Methyl bevorzugt. Besonders bevorzugt ist H.

20

Als Bismut-Verbindung kann eine Vielzahl von herkömmlichen Bismut-Katalysatoren verwendet werden. Dabei handelt es sich beispielsweise um Bismutcarboxylate wie z.B. Acetat, Oleat, Octoat oder Neodecanoat, Bismutnitrat, Bismuthalogenide wie z.B. Bromid, Chlorid, Iodid, Bismutsulfid, basische Bismutcarboxylate wie z.B. Bismutyl-neodecanoat, Bismut-subgallat oder Bismut-subsalicylat, sowie Gemische davon. Vorzugsweise eingesetzt werden Bismutcarboxylate, insbesondere die Tricarboxylate $\text{Bi}(\text{OOC-R}''')_3$, wobei R''' ein C_5 - bis C_{17} -Alkylrest, insbesondere C_5 - bis C_{11} -Alkylrest, bevorzugt C_7 - oder C_9 -Alkylrest bedeutet. Die Bismutcarboxylate sind nach bekannten Verfahren ausgehend z.B. von Bismutoxid herstellbar.

Die Bismutverbindung kann als Pulver, als Flüssigkeit oder als Lösung eingesetzt werden.

Das Katalysatorsystem wird hergestellt, indem die Bismutverbindung und die aromatische Stickstoffverbindung miteinander vermengt werden. Die Vermengung kann entweder in einem inerten Medium wie einem Weichmacher oder einem Lösemittel stattfinden, oder sie kann in direkt in der Polyurethanzusammensetzung erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Katalysatorsystem vor der Zugabe zur Polyurethanzusammensetzung in einem inerten Medium wie z.B. einem Weichmacher oder einem Lösemittel hergestellt, indem beispielsweise die Bismutverbindung und die aromatische Stickstoffverbindung, jeweils gelöst z.B. in einem Weichmacher oder einem Lösemittel, miteinander vermengt und gut gemischt werden. Es ist besonders vorteilhaft, die Mischung kurzzeitig zu erwärmen, beispielsweise während einer Stunde bei 50 bis 120 °C.

Es ist generell darauf zu achten, dass bei der Vermengung der aromatischen Stickstoffverbindung und der Bismutverbindung die Komponenten gut vermischt werden. Ein spezielles Augenmerk muss auch auf die Methode der Dosierung von Bismutverbindung und aromatischer Stickstoffverbindung gerichtet werden.

Das beschriebene Katalysatorsystem kann Koordinationsverbindungen (Komplexe) enthalten, in denen die aromatische Stickstoffverbindung als

Ligand koordinativ an das Bismutatome gebunden ist. Auf eine solche Komplexbildung kann anhand eines Farbwechsels, hier meist eine intensive Gelbfärbung, die bei der Vermischung der Bismutverbindung mit der aromatischen Stickstoffverbindung auftreten kann, geschlossen werden.

- 5 Solche Farbwechsel sind dem Fachmann bekannt und gelten als wesentliches Indiz für eine Komplexbildung.

Die Dosierung des Katalysatorsystems ist stark abhängig von den gewünschten Eigenschaften. Insbesondere sind hierbei einerseits die Menge der für das Katalysatorsystem eingesetzten aromatischen Stickstoffverbindung
10 in Bezug auf die Bismutverbindung und andererseits die Konzentration des Katalysatorsystems in der Polyurethanzusammensetzung zu berücksichtigen.

In Bezug auf das Verhältnis der aromatischen Stickstoffverbindung zu Bismut ist der aus der Koordinationslehre (Komplexchemie) bekannte Begriff der „Zähnigkeit“ zu berücksichtigen. Bestimmte funktionelle Gruppen eines
15 Liganden bilden mit einem Metallatom oder -ion eine koordinative Bindung (Komplexbindung). Beispielsweise kann ein aromatisches Stickstoffatom eine solche funktionelle Gruppe sein. Es ist deshalb möglich, dass in einem Liganden zwei oder mehrere solcher gleicher oder unterschiedlicher funktioneller Gruppen vorhanden sind, die sich koordinativ an das Metallatom
20 binden können. Liganden werden deshalb als „monodentat“ (Zähnigkeit = 1), „bidentat“ (Zähnigkeit = 2), „tridentat“ (Zähnigkeit = 3), „tetridentat“ (Zähnigkeit = 4), „polydentat“ (vielzähnig) und so weiter bezeichnet, je nach der Anzahl ihrer funktionellen Gruppen, die für eine koordinative Bindung mit einem speziellen Metallatom geeignet sind. So sind im vorliegenden Fall mit Bismut
25 als Metallatom Verbindungen der Formel A als monodentat zu betrachten, ausser in den Fällen, wo R⁷ OH oder OR⁷ darstellen und sie damit bidentat sind, während Verbindungen der Formel B als tetridentat zu betrachten sind.

Die beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen weisen
30 einerseits, in Abwesenheit von Wasser, eine sehr gute Lagerstabilität auf und verfügen andererseits nach ihrer Applikation über eine hohe Frühfestigkeit und härten schnell und vollständig aus.

Zur Erzielung einer schnellen Aushärtung und gleichzeitig einer guten Lagerstabilität der Polyurethanzusammensetzungen hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn das Mol-Verhältnis von (aromatischer Stickstoffverbindung multipliziert mit deren Zähigkeit) zu Bismut im Bereich von 0.2:1 bis 12:1 gewählt wird. Ein kleines Verhältnis, im Bereich von etwa 0.2:1 bis 6:1 ist hierbei zu bevorzugen, da damit bereits eine deutliche Stabilisierung der Zusammensetzung erreicht wird und gleichzeitig die katalytische Aktivität der Bismutverbindung im Wesentlichen erhalten bleibt. (Unter der „katalytischen Aktivität“ einer Bismutverbindung bzw. eines Bismutkatalysators wird hier und im ganzen Dokument die katalytische Wirkung der Bismutverbindung bezeichnet, die bezogen auf ihren Bismutgehalt (in Gewichts-%) auf die Reaktion von Isocyanatgruppen ausgeht.) Hierbei kann das Katalysatorsystem in Mengen von 0.001 bis 1.0 Gewichts-% Bismut, bevorzugt 0.01 bis 0.5 Gewichts-% Bismut, bezogen auf das Gewicht der gesamten Polyurethanzusammensetzung, dosiert sein.

Wenn das Verhältnis mehr als 6:1 beträgt, was, bei Annahme einer Koordinationszahl von 6 für Bismut (oktaedrische Koordination), einem Ligandüberschuss entspricht, verbessert sich die Stabilisierung nur noch unwesentlich, während die katalytische Aktivität zunehmend abnimmt.

Es ist allerdings anzumerken, dass die erwähnte Abnahme der katalytischen Aktivität, die durch die Modifizierung der eingesetzten Bismutverbindung durch die aromatische Stickstoffverbindung entsteht, sich nur auf die Geschwindigkeit der Härungsreaktion kurz nach der Applikation auswirkt. Die Abnahme lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass die modifizierte Bismutverbindung durch Wasser zuerst aktiviert werden muss und deshalb anfänglich inaktiv bleibt und erst mit der Zeit voll katalytisch wirksam wird (sogenannter „delay“ oder „time-lapse“-Effekt; bei zweikomponentigen Zusammensetzungen hat dieser Effekt eine Erhöhung der Topfzeit zur Folge). Nach Verstreichen dieser Aktivierungsperiode weist die modifizierte Bismutverbindung die gleiche katalytische Aktivität auf wie die unmodifizierte Verbindung und führt dann zu raschem Festigkeitsaufbau und zur schnellen Aushärtung der Polyurethanzusammensetzung. Die anfänglich geringfügig verminderte katalytische Aktivität, wie sie für das beschriebene

Katalysatorsystem beobachtet wird, hat aus den erwähnten Gründen keine nachteiligen Auswirkungen auf die Eigenschaften der erfindungsgemässen Polyurethanzusammensetzung, sondern kann im Gegenteil sogar erwünscht sein, da die Zeitspanne der Verarbeitbarkeit der Zusammensetzung nach der Applikation (die sogenannte Offenzeit) durch die zu Beginn nur langsam ansteigende Viskosität noch erhöht wird.

Die beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen können auch andere in der Polyurethanchemie geläufige metallorganische Katalysatoren als Ko-Katalysatoren enthalten. Besonders vorteilhaft ist eine Kombination des erfindungsgemässen Katalysatorsystems mit Zinnverbindungen, wie beispielsweise Zinn(II)-octoat, Dibutylzinndilaurat oder Dibutylzinndiacetat, da die katalytische Aktivität einer solchen Mischung in der Polyurethanzusammensetzung höher ist als die des erfindungsgemässen Katalysatorsystems allein. Des weiteren können auch noch andere, in der Polyurethanchemie geläufige Katalysatoren als Ko-Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise tertiäre Amine wie z.B. DABCO (= 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) oder 2,2'-Dimorpholinodiethylether. Eine Beimischung solcher Katalysatoren kann für gewisse Anwendungen von Polyurethanzusammensetzungen vorteilhaft sein.

Als zusätzliche Komponenten in den beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen können unter anderem folgende, in der Polyurethanindustrie wohlbekannte Hilfs- und Zusatzmittel vorhanden sein:

Weichmacher, beispielsweise Ester organischer Carbonsäuren oder deren Anhydride, Phthalate, wie beispielsweise Dioctylphthalat oder Diisodecylphthalat, Adipate, wie zum Beispiel Dioctyladipat, Sebacate, organische Phosphor- und Sulfonsäureester, Polybutene und andere, mit Isocyanaten nicht reagierende Verbindungen; Lösemittel; anorganische und organische Füllstoffe, wie zum Beispiel gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Stearaten beschichtet sind, Russe, Kaoline, Aluminiumoxide, Kieselsäuren und PVC-Pulver; Fasern, beispielsweise aus Polyethylen; Pigmente; Rheologie-Modifizierer wie

beispielsweise Verdickungsmittel, zum Beispiel Harnstoffverbindungen, Polyamidwachse, Bentonite oder pyrogene Kieselsäuren; Haftvermittler, insbesondere Silane wie Epoxysilane, Vinylsilane, Isocyanatosilane und mit Aldehyden zu Aldiminosilanen umgesetzte Aminosilane; Trocknungsmittel wie
5 beispielsweise p-Tosylisocyanat und andere reaktive Isocyanate, Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder Molekularsiebe; Stabilisatoren gegen Wärme, Licht- und UV-Strahlung; flammhemmende Substanzen; oberflächenaktive Substanzen wie beispielsweise Netzmittel, Verlaufsmittel, Entlüftungsmittel oder Entschäumer; Fungizide oder das Pilzwachstum
10 hemmende Substanzen; sowie weitere, in der Polyurethanindustrie üblicherweise eingesetzte Substanzen.

Die beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen werden hergestellt und aufbewahrt unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Die
15 Zusammensetzungen sind lagerstabil, d.h. sie können in einer geeigneten Verpackung oder Anordnung, wie beispielsweise in einem Fass, einem Beutel oder einer Kartusche, vor ihrer Anwendung während mehreren Monaten bis zu einem Jahr und länger aufbewahrt werden, ohne dass sie ihre Anwendbarkeit verlieren. Bei der Applikation kommen die Polyurethanzusammensetzungen in
20 Kontakt mit Feuchtigkeit, worauf die Isocyanatgruppen mit Wasser reagieren und das Polymer dadurch aushärten. Entweder kann das zur Aushärtung benötigte Wasser aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), oder die Polyurethanzusammensetzung kann mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt gebracht werden, zum Beispiel durch Bestreichen,
25 beispielsweise mit einem Abglättmittel, durch Besprühen oder mittels Eintauchverfahren, oder es kann der Polyurethanzusammensetzung eine Wasser enthaltende Komponente zugesetzt werden, zum Beispiel in Form einer wasserhaltigen Paste, die beispielsweise über einen Statikmischer eingemischt wird.

30

Die beschriebene Polyurethanzusammensetzung ist geeignet als Dichtstoff aller Art, beispielsweise zum Abdichten von Fugen im Bau, als Klebstoff für das Verkleben von diversen Substraten, beispielsweise zum

Verkleben von Bauteilen bei der Herstellung von Automobilen, Schienenfahrzeugen, Schiffen oder anderen industriellen Gütern, sowie als Beschichtung oder Belag für diverse Artikel beziehungsweise variable Untergründe. Als Beschichtungen bevorzugt sind Schutzanstriche, 5 Versiegelungen, Schutzbeschichtungen und Primer.. Unter den Belägen sind besonders Bodenbeläge als bevorzugt zu nennen. Solche Beläge werden hergestellt, indem typischerweise eine reaktive Zusammensetzung auf den Untergrund gegossen und egalisiert wird, wo sie zu einem Bodenbelag aushärtet. Beispielsweise werden solche Bodenbeläge für Büros, 10 Wohnbereiche, Spitäler, Schulen, Lagerhallen, Parkgaragen und andere private oder industrielle Anwendungen verwendet.

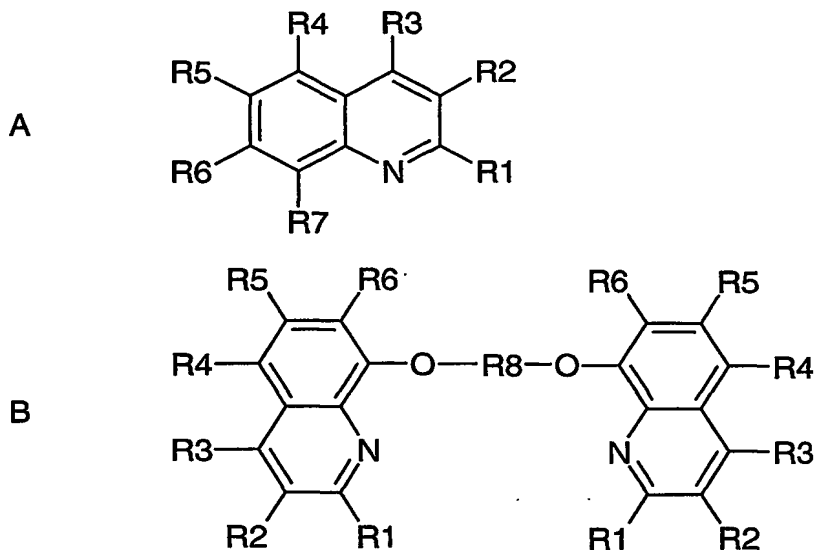
Als besonders bevorzugt findet die erfindungsgemässe Zusammensetzung Anwendung als Klebstoff oder als Primer.

Die Polyurethanzusammensetzung wird mit der Oberfläche eines 15 beliebigen Untergrundes zumindest partiell kontaktiert. Bevorzugt ist eine gleichmässige Kontaktierung in Form eines Dicht- oder Klebstoffes, einer Beschichtung oder eines Belages, und zwar in den Bereichen, welche für den Einsatz eine Verbindung in Form einer Verklebung oder Dichtung benötigen oder aber deren Untergrund abgedeckt sein soll. Es kann durchaus nötig sein, 20 dass der Untergrund bzw. der zu kontaktierende Artikel im Vorfeld des Kontaktierens einer physikalischen und / oder chemischen Vorbehandlung unterzogen werden muss, beispielsweise durch Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dergleichen, oder durch Behandeln mit Reinigern, Lösemitteln, Haftvermittlern, Haftvermittlerlösungen oder Primern, oder dem Aufbringen 25 einer Haftbrücke oder eines Sealers. Nach dem Kontaktieren erfolgt, wie bereits erwähnt, eine Aushärtung unter dem Einfluss von Wasser.

Es hat sich gezeigt, dass die Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1 besonders gut geeignet ist als Klebstoff oder Primer auf lackierten 30 Oberflächen, insbesondere bei Verwendung von Automobillacken, insbesondere bei mehrfach eingebrannten Automobillacken.

Weiterhin beansprucht wird ein Katalysator für Polyurethan-zusammensetzungen, welcher eine Koordinationsverbindung (Komplex) zwischen Bismut und einer aromatischen Stickstoffverbindung der Formel A oder B ist

5



wobei R1, R2, R3, R4, R5, R6 je unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, C₅- bis C₁₂-Alkyl, COOH, COOR' oder Halogen bedeuten. R7 stellt H, Methyl, Ethyl, C₃- bis C₁₂-Alkyl, OH oder OR'' dar und R8 bedeutet Alkylen oder Alkylenether. Schliesslich
10 stellen R' einen Alkylrest und R'' einen Alkylrest oder einen Alkylrest mit Heteroatomen dar.

In der Formel A als R7 bevorzugt ist C₁- bis C₈-Alkyl oder O-(CH₂CH₂O)_x-R' oder O-(CH₂CH(CH₃)O)_x-R' oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für x von 1 – 6, oder OH. Besonders bevorzugt als R7 ist OH.

15 In der Formel B als R8 bevorzugt ist C₁- bis C₈-Alkylen oder (CH₂CH₂O)_yCH₂CH₂ oder (CH₂CH(CH₃)O)_yCH₂CH(CH₃) oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für y von 0 – 5. Besonders bevorzugt sind hierbei Werte von y = 2 oder 3.

20 In den beiden Formeln A oder B sind als Substituenten R1, R2, R3, R4, R5, R6 unabhängig voneinander H oder Methyl bevorzugt. Besonders bevorzugt ist H.

Als besonders geeignet als Katalysator hat sich eine Koordinationsverbindung zwischen Bismut und 8-Hydroxychinolin oder zwischen Bismut und Tetraethylenglykol-bis-(8-chinoly)-ether erwiesen.

5 Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass der oben beschriebene Katalysator vorteilhaft für die Herstellung von Polyurethanprepolymeren eingesetzt werden kann. Hierbei wird die Reaktion von mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem Polyol in Gegenwart von mindestens einem oben beschriebenen Katalysator markant beschleunigt, ohne dass dies
10 jedoch zu vermehrten Problemen mit der Lagerstabilität der Prepolymere führt. Dies führt deshalb einerseits zu kürzeren Herstellzeiten eines Polyurethanprepolymeren und andererseits kann dieses Polyurethanprepolymer, und die damit formulierten Produkte länger gelagert werden, ohne dass die Viskosität wesentlich ansteigt.

15

Beispiele

Beispiele 1 – 9 und Vergleichsbeispiele 10 – 26

20 Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) und eine Verbindung L der Zähnigkeit Z im angegebenen molaren Verhältnis $L \times Z$ / Bi gemäss Tabellen 1 und 2 wurden in einem Glaskolben vorgelegt und mit Diisodecylphthalat auf einen Gesamtgehalt von formal 2.0 Gew.-% Bismut verdünnt. Die Mischungen
25 wurden unter trockenem Stickstoff gestellt und unter kräftigem Rühren während einer Stunde auf 100 °C erwärmt. Die dabei erhaltenen Katalysator-Lösungen oder -Suspensionen wurden nach dem Erkalten in ein isocyanatterminierte Polyurethanprepolymer eingemischt, und zwar in einer Menge von 3.0 Gew.-% (d.h. formal 0.06 Gew.-% Bismut) bezogen auf 100 Gew.-% Prepolymer. Das
30 hierbei verwendete Prepolymer wurde wie folgt hergestellt:

259 g Polyol Acclaim® 4200 N (Bayer), 517 g Polyol Caradol® MD34-02 (Shell) und 124 g 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-

terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.35 Gew.-% und eine Viskosität bei 20 °C von 84 Pa·s.

Nach dem Mischen wurde die Zusammensetzung unverzüglich in
5 innenlackierte Aluminium-Tuben eingefüllt, diese dicht verschlossen und im Ofen bei 60 °C gelagert.

Die Prüfung der Mischung erfolgte zuerst nach einem Tag und erneut nach 7 Tagen. Hierbei wurde jeweils die Hautbildungszeit und die Viskosität bestimmt.

10 Die Hautbildungszeit wurde bestimmt, indem die raumtemperatur-warme Zusammensetzung bei 23 °C und ca. 50% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Schichtdicke von 3 mm auf Pappkarton aufgetragen und dann die Zeit bestimmt wurde, die es dauerte, bis die Zusammensetzung beim leichten Antippen ihrer Oberfläche mittels einer Pipette aus LDPE keine
15 Polymerrückstände auf der Pipette mehr zurückliess.

Die Viskosität wurde bei 20 °C auf einem Kegel-Platten-Viskosimeter der Firma Physica gemessen. Der minimale Abstand zwischen Kegel und Platte betrug 0.05 mm; gemessen wurde bei einer konstanten Schergeschwindigkeit von 30 s⁻¹. Die Veränderung der Viskosität ist ein Mass
20 für die Lagerstabilität einer Polyurethanzusammensetzung.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

25 Diese Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 9 (enthaltend jeweils ein erfindungsgemässes Bismut-Katalysatorsystem) (Tabelle 1) gegenüber dem Vergleichsbeispiel 10 (enthaltend ausschliesslich Bismutcarboxylat als Katalysator) (Tabelle 2) allesamt eine bessere Lagerstabilität aufweisen und, je nach verwendeter
30 aromatischer Verbindung L, eine kürzere bis schwach höhere Hautbildungszeit besitzen. Die an sich unerwünschte Erhöhung liegt mit einem Maximalwert von +8% aber durchaus noch im Rahmen des Tolerierbaren.

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Bismut-katalysierte Polyurethanzusammensetzungen, stabilisiert mit Verbindung L:

Einfluss der Verbindung L auf Hautbildungszeit und Stabilität.

Bsp.	Verbindung L	Zähigkeit (Z) von L	Verhältnis LxZ / Bi (mol/mol)	Hautbildungs- zeit (min) ¹	Zunahme Viskosität (%) ²
1	Tetraethylglykol-bis-(8-chinoly)-ether	4	6/1	47	53
2	Imidazol	1	6/1	64	75
3	2-Hydroxymethylpyridin	2	6/1	69	85
4	2,2'-Bipyridyl	2	6/1	72	104
5	5-Methylbenzimidazol	2	6/1	74	88
6	3,5-Dimethylpyrazol	1	6/1	76	77
7	8-Hydroxychinolin (Oxin)	2	6/1	84	16
8	2-Methylchinolin (Chinaldin)	1	6/1	85	85
9	Chinolin	1	6/1	85	95

¹ Messwerte für die einen Tag gelagerte Zusammensetzung. ² relative Zunahme der Viskosität der 7 Tage gelagerten gegenüber der 1 Tag gelagerten Zusammensetzung: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ und normiert auf reines Prepolymer.

Tabelle 2: Vergleichsbeispiele Bismut-katalysierte Polyurethanzusammensetzungen, stabilisiert mit Verbindung L:
Einfluss der Verbindung L auf Hautbildungszeit und Stabilität.

Bsp.	Verbindung L	Zähigkeit (Z) von L	Verhältnis LxZ / Bi (mol/mol)	Hautbildungs- zeit (min) ¹	Zunahme Viskosität (%) ²
10	—	—	—	79	121
11	Zirkon-tetrakis-(2-ethylhexanoat)		6/1	35	>500
12	Brenzkatechin (Catechol)	2	6/1	54	400
13	Salicylaldoxim	2	6/1	58	265
14	2-Acetamidophenol ³	2	6/1	58	190
15	Thiodiglykol-bis-(3-aminocrotonat)	4	6/1	65	360
16	Benzoylacetone	2	6/1	66	165
17	Triphenylphosphin	1	6/1	69	126
18	Glycin ³	2	6/1	73	131
19	Acetylacetone	2	6/1	73	360
20	Triethylphosphit	1	6/1	77	>500
21	Ethylacetoacetat	2	6/1	84	162

¹ Messwerte für die einen Tag gelagerte Zusammensetzung. ² relative Zunahme der Viskosität der 7 Tage gelagerten gegenüber der 1 Tag gelagerten Zusammensetzung: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ und normiert auf reines Prepolymer. ³ Katalysatorsystem ist eine Suspension.

Tabelle 2 (cont.): Vergleichsbeispiele Bismut-katalysierte Polyurethanzusammensetzungen, stabilisiert mit Verbindung L:
Einfluss der Verbindung L auf Hautbildungszeit und Stabilität.

Bsp.	Verbindung L	Zähigkeit (Z) von L	Verhältnis LxZ / Bi (mol/mol)	Hautbildungs- zeit (min) ¹	Zunahme Viskosität (%) ²
22	2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol (Bismuthiol I) ³	4	6/1	150	1
23	Diphenylphosphit	1	6/1	160	26
24	Toluol-4-sulfonyl-isocyanat	1	6/1	160	55
25	2-Mercaptobenzothiazol ³	2	6/1	360	4
26	Thioharnstoff ⁴	2	6/1	n.m. ⁵	n.m. ⁵

¹ Messwerte für die einen Tag gelagerte Zusammensetzung. ² relative Zunahme der Viskosität der 7 Tage gelagerten gegenüber der 1 Tag gelagerten Zusammensetzung: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ und normiert auf reines Prepolymer. ³ Katalysatorsystem ist eine Suspension.

⁴ reduziert Bismut (Bi-Spiegel an Glaswand). ⁵ n.m. = nicht messbar.

Die Vergleichsbeispiele 11 bis 26 (enthaltend nicht erfindungsgemässe Bismut-Katalysatorsysteme) (Tabelle 2) bringen gegenüber dem Vergleichsbeispiel 10 (enthaltend ausschliesslich Bismutcarboxylat als Katalysator) hingegen allesamt keine Verbesserung oder schneiden gar deutlich schlechter ab als jenes. So zeigen die Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 11 bis 21 wohl akzeptable Hautbildungszeiten, sind aber in der Lagerstabilität nicht besser oder gar deutlich schlechter als Vergleichsbeispiel 10. Umgekehrt sind die Vergleichsbeispiele 22 bis 26 gegenüber Vergleichsbeispiel 10 wohl lagerstabiler, besitzen aber alle eine höhere Hautbildungszeit, wobei die Erhöhung mit Werten von +90 bis +356% deutlich ausserhalb des Tolerierbaren liegt. Die Reaktivität dieser Zusammensetzungen unterscheidet sich damit nur noch geringfügig von jener der unkatalysierten Zusammensetzung.

15 **Beispiele 27 – 35**

Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) und eine Verbindung L der Zähigkeit Z im angegebenen molaren Verhältnis $L \times Z / Bi$ gemäss Tabelle 3 wurden in einem Glaskolben vorgelegt und mit Diisodecylphthalat auf einen Gesamtgehalt von formal 2.0 Gew.-% Bismut verdünnt. Die Mischung wurde unter trockenem Stickstoff gestellt und unter kräftigem Rühren während einer Stunde auf 100 °C erwärmt. Die dabei erhaltene Katalysator-Lösung wurde nach dem Erkalten in das unter Beispiel 1 beschriebene isocyanatterminierte Polyurethanprepolymer eingemischt, und zwar in einer Menge von 3.0 Gew.-% (d.h. formal 0.06 Gew.-% Bismut) bezogen auf 100 Gew.-% Prepolymer, und die Mischungen wie bei Beispiel 1 beschrieben gelagert und geprüft. Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 7 und 27 bis 35 (enthaltend jeweils ein erfindungsgemässes Bismut-Katalysatorsystem) gegenüber dem Vergleichsbeispiel 10 (enthaltend ausschliesslich Bismutcarboxylat als Katalysator) allesamt, d.h. über den ganzen Bereich des Verhältnisses

zwischen Verbindung L der Zähnigkeit Z und Bismut ($L \times Z / Bi$, mol / mol), eine bessere Lagerstabilität aufweisen. Je nach dem eingesetzten Verhältnis ist der Stabilisierungseffekt mehr oder weniger ausgeprägt: Je höher das Verhältnis gewählt wird, desto stabiler ist die Zusammensetzung. Umgekehrt erhöht sich bei einem höheren Verhältnis auch die Hautbildungszeit. Die Erhöhung ist aber auch beim höchsten gewählten Verhältnis in Beispiel 35 noch tolerierbar (+16%). Das gesamthaft beste Eigenschaftsbild (hohe Stabilität, tiefe Hautbildungszeit) ergibt sich für Verhältnisse $L \times Z / Bi$ im mittleren (6/1) bis unteren (0.2/1) Bereich.

10

Tabelle 3: Bismut-katalysierte Polyurethanzusammensetzungen, stabilisiert mit Verbindung L: Einfluss des Verhältnisses $L \times Z / Bi$ auf Hautbildungszeit und Stabilität.

Bsp.	Verbindung L (Z = 2)	Verhältnis $L \times Z / Bi$ (mol/mol)	Hautbildungszeit (min) ⁶	Zunahme Viskosität (%) ⁷
10	—	0 / 1	79	121
27	8-Hydroxychinolin	0.2 / 1	80	80
28	8-Hydroxychinolin	0.5 / 1	80	67
29	8-Hydroxychinolin	1.0 / 1	80	50
30	8-Hydroxychinolin	1.5 / 1	81	44
31	8-Hydroxychinolin	2 / 1	82	37
32	8-Hydroxychinolin	4 / 1	83	19
7	8-Hydroxychinolin	6 / 1	84	16
33	8-Hydroxychinolin	8 / 1	87	16
34	8-Hydroxychinolin	10 / 1	92	13
35	8-Hydroxychinolin	12 / 1	92	13

⁶ Messwerte für die einen Tag gelagerte Zusammensetzung. ⁷ relative Zunahme der Viskosität der 7 Tage gelagerten gegenüber der 1 Tag gelagerten Zusammensetzung: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ und normiert auf reines Prepolymer.

15

Beispiele 36 – 38 und Vergleichsbeispiel 39

3 Gewichtsteile Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) und 1 Gewichtsteil Dibutylzinndilaurat (DBTDL; Metatin® Katalysator 712, Acima / Rohm & Haas; Zinn-Gehalt 18.5 Gew.-%) wurden mit einer Verbindung L der Zähigkeit Z im angegebenen molaren Verhältnis $L \times Z / (Bi+Sn)$ gemäss Tabelle 4 in einem Glaskolben vorgelegt und mit Diisodecylphthalat auf einen Gesamtgehalt von formal 1.0 Gew.-% Bismut (bzw. 0.31 Gew.-% Zinn) verdünnt. Die Mischungen wurden unter trockenem Stickstoff gestellt und unter kräftigem Rühren während einer Stunde auf 100 °C erwärmt. Die dabei erhaltenen Katalysator-Lösungen wurden nach dem Erkalten in das unter Beispiel 1 beschriebene isocyanatterminierte Polyurethanprepolymer eingemischt, und zwar in einer Menge von 3.0 Gew.-% (d.h. formal 0.03 Gew.-% Bismut bzw. 0.01 Gew.-% Zinn) bezogen auf 100 Gew.-% Prepolymer, und die Mischungen wie bei Beispiel 1 beschrieben gelagert und geprüft. Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Bismut-/Zinn-katalysierte Polyurethanzusammensetzungen, stabilisiert mit Verbindung L: Einfluss des Zinn-Ko-Katalysators.

Bsp.	Verbindung L (Z = 2)	Verhältnis $L \times Z /$ (Bi+Sn) (mol/mol)	Hautbildungs- zeit (min) ⁸	Zunahme Viskosität (%) ⁹
36	8-Hydroxychinolin	6 / 1	46	14
37	8-Hydroxychinolin	2 / 1	45	40
38	8-Hydroxychinolin	1 / 1	42	68
39	—	0 / 1	40	105

⁸ Messwerte für die einen Tag gelagerte Zusammensetzung. ⁹ relative Zunahme der Viskosität der 7 Tage gelagerten gegenüber der 1 Tag gelagerten Zusammensetzung:

$[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ und normiert auf reines Prepolymer.

Aus den Ergebnissen in Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 36 bis 38 (enthaltend jeweils ein erfindungsgemässes Bismut-Katalysatorsystem, kombiniert mit einem Zinn-Ko-Katalysator) sowohl gegenüber den Beispielen 7, 29 und 31 (enthaltend jeweils ein erfindungsgemässes Bismut-Katalysatorsystem ohne Zinn-Ko-Katalysator), als auch gegenüber dem Vergleichsbeispiel 10 (enthaltend ausschliesslich Bismutcarboxylat als Katalysator, ohne Zinn-Ko-Katalysator), jeweils deutlich niedrigere Hautbildungszeiten aufweisen. Die Lagerstabilität der Zusammensetzungen ist dabei etwa gleich gut wie jene der zinnfreien Zusammensetzungen. Das Vergleichsbeispiel 39, welches Zinn und Bismut enthält, jedoch keine aromatische Stickstoffverbindung, weist zwar gegenüber dem Vergleichsbeispiel 10 eine deutlich schnellere Hautbildungszeit auf, besitzt aber eine mangelhafte Lagerstabilität.

Die Beispiele 36 bis 38 zeigen damit, dass sich die erfindungsgemässen Zusammensetzungen bzw. das erfindungsgemässe Bismut-Katalysatorsystem vorteilhaft mit einem Zinn-Katalysator kombinieren lassen.

Beispiel 40 und Vergleichsbeispiele 41 – 43:

Dieses Beispiel belegt die Herstellung einer erfindungsgemässen Polyurethanzusammensetzung und ihre Verwendung als Klebstoff.

In einem Vakuummischer wurden 1500 g Prepolymer 1, 250 g Prepolymer 2, 1000 g Kaolin, 625 g Russ, 500 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF), 1000 g Harnstoff-Verdickungsmittel, 25 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Silquest® A-187, OSi Crompton) und 100 g einer der Katalysator-Lösungen 1 bis 4 gemäss Tabelle 5 zu einer knollenfreien, homogenen Paste verarbeitet.

30

Die Prepolymere 1 und 2 wurden wie folgt hergestellt:

Prepolymer 1: 2155 g Polyol Acclaim® 4200 N (Bayer), 4310 g Polyol Caradol® MD34-02 (Shell) und 1035 g 4,4'-Methylen-diphenyldiisocyanat (MDI;

Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.36 Gew.-%.

- 5 Prepolymer 2: 590 g Polyol Acclaim® 4200 N (Bayer), 1180 g Polyol Caradol® MD34-02 (Shell) und 230 g Isophorondiisocyanat (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.12 Gew.-%.

10

Das Harnstoff-Verdickungsmittel wurde wie folgt hergestellt:

- In einem Vakuummischer wurden 1000 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF) und 160 g 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) vorgelegt und leicht aufgewärmt. Dann wurden
15 unter starkem Rühren 90 g Monobutylamin langsam zugetropft. Die entstehende Paste wurde unter Vakuum und Kühlung eine Stunde weitergerührt.

Die Katalysator-Lösungen 1 bis 4 wurden wie folgt hergestellt:

- 20 Katalysator-Lösung 1: Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) und eine Lösung von 8-Hydroxychinolin (Zähigkeit Z = 2) in Diisodecylphthalat (DIDP) wurden im molaren Verhältnis LxZ / Bi von 1.5 / 1 in einem Glaskolben vorgelegt und mit DIDP auf einen Bismut-Gesamtgehalt von formal 5.85 Gew.-
25 % verdünnt. Die Mischung wurde unter kräftigem Rühren während einer Stunde auf 80 °C erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

- Katalysator-Lösung 2: Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) wurde in
30 einem Glaskolben vorgelegt und mit DIDP auf einen Bismut-Gesamtgehalt von formal 5.85 Gew.-% verdünnt.

Katalysator-Lösung 3: Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%) und eine Lösung von Toluol-4-sulfonyl-isocyanat (Zähigkeit $Z = 1$) in Diisodecylphthalat (DIDP) wurden im molaren Verhältnis $L \times Z / Bi$ von 3 / 1 in einem Glaskolben
5 vorgelegt und mit DIDP auf einen Bismut-Gesamtgehalt von formal 5.85 Gew.-% verdünnt.

Katalysator-Lösung 4: 10 g 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) und 1 g Dibutylzinndilaurat (DBTDL; Metatin® Katalysator 712, Acima / Rohm &
10 Haas; Zinn-Gehalt 18.5 Gew.-%) wurden mit 89 g DIDP vermengt und zu einer homogenen Lösung vermischt.

Die so erhaltenen Klebstoffe wurden unmittelbar nach ihrer Herstellung in Aluminium-Kartuschen mit einem Durchmesser von 45 mm abgefüllt, diese
15 luftdicht verschlossen und im Ofen bei 60 °C gelagert. Nach einem Tag wurden die Klebstoffe auf Auspresskraft, Hautbildungszeit, Frühfestigkeit sowie auf Haftungseigenschaften geprüft. Nach 7 Tagen wurde die Auspresskraft erneut gemessen.

Die Auspresskraft (APK) wurde an jeweils einer frisch geöffneten,
20 raumtemperaturwarmen Kartusche ermittelt, wobei der Klebstoff an der Kartuschenspitze bei Raumtemperatur durch eine Öffnung von 5 mm gepresst wurde. Das Auspressen erfolgte durch eine Zugprüfmaschine mit einer konstanten Geschwindigkeit von 60 mm/min.

Die Hautbildungszeit (HBZ) wurde so wie in Beispiel 1 beschrieben
25 bestimmt.

Die Frühfestigkeit wurde wie folgt bestimmt. Zuerst wurden zwei Glasplättchen 40 x 100 x 6mm auf der zu verklebenden Seite mit Sika® Aktivator (erhältlich bei Sika Schweiz AG) vorbehandelt. Nach einer Ablüftezeit von 10 Minuten wurde der Klebstoff als Dreiecksraupe entlang der Längskante auf
30 einem Glasplättchen appliziert. Nach ca. einer Minute wurde der Klebstoff unter Verwendung des zweiten Glasplättchens mittels einer Zugmaschine (Zwick) auf 4 mm Kleb-Dicke verpresst (entsprechend einer Verklebungsbreite von ca. 1 cm), dann für 90 Minuten bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit

gelagert und anschliessend mit einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/min auseinandergezogen und die maximale Kraft hierfür registriert in N/cm².

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 5
5 aufgeführt.

Tabelle 5: Eigenschaften der Polyurethanzusammensetzungen					
Beispiel	Katalysator-Lösung	APK frisch ¹⁰ (N)	APK gelagert ¹¹ (N)	HBZ ¹² (min)	Frühfestigkeit ¹³ (N/cm ²)
40	1	632	779	25	20
41	2	912	>2000	15	21
42	3	615	643	36	8
43	4	689	784	17	22

¹⁰ Auspresskraft nach einem Tag Lagerung bei 60 °C. ¹¹ Auspresskraft nach 7 Tagen Lagerung bei 60 °C. ¹² Hautbildungszeit. ¹³ nach 90 Minuten.

10 Für die Haftungsversuche wurde der Untergrund mit Isopropanol vorgereinigt und nach 30 Sekunden Ablüfzeit der Klebstoff aus der Aluminium-Kartusche als Dreiecksraupe appliziert.

Nach 7 Tagen bei Lagerung bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchtigkeit (in Tabelle 6 als RT angegeben) und weiteren 7 Tagen bei 15 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit (in Tabelle 6 als KK (Kondenswasserklima) angegeben) wurde die Haftung mittels „Raupentest“ getestet. Hierbei wird am Ende knapp über der Klebefläche eingeschnitten. Das eingeschnittene Ende der Raupe wird mit einer Rundzange festgehalten und vom Untergrund gezogen. Dies geschieht durch vorsichtiges Aufrollen der Raupe auf die 20 Zangenspitze, sowie Plazieren eines Schnittes senkrecht zur Raupenziehrichtung bis auf den blanken Untergrund. Die Raupenabziehgeschwindigkeit ist so zu wählen, dass ca. alle 3 Sekunden ein Schnitt gemacht werden muss (Schnittabstand ca. 2 bis 3 mm). Die Teststrecke muss

mindestens 8 cm betragen. Die Bewertung der Hafteigenschaften erfolgt anhand des nach dem Abziehen der Raupe auf dem Untergrund zurückbleibenden Klebstoffs (Kohäsionsbruch), und zwar durch Abschätzen der kohäsiven Anteils der Haftfläche, gemäss folgender Skala:

5

1 = > 95% Kohäsionsbruch

2 = 75 – 95% Kohäsionsbruch

3 = 25 – 75% Kohäsionsbruch

4 = < 25% Kohäsionsbruch

10

5 = adhäsiver Bruch

Durch den Zusatz „P“ wird angegeben, dass der Primer sich vom Untergrund ablöst, und deshalb die Haftung des Primers auf dem Untergrund eine Schwachstelle darstellt. Testresultate mit Kohäsionsbruchwerten von weniger als 75% gelten als ungenügend.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Haftung der Polyurethanzusammensetzungen auf mit Automobillacken beschichteten Stahlblechen					
		2K-PUR Klarlack		Acrylat-Pulverklarlack	
Einbrand ¹⁴	Lagerung	1x	5x	1x	5x
Beispiel 40	RT	1	1	1	1
	KK	1	1	1	1
Beispiel 41	RT	1	1	1	1
	KK	1	1	1	1
Beispiel 42	RT	1	1	1	1
	KK	1	1	1	1
Beispiel 43	RT	1	4	4	4
	KK	1	4	4	4

¹⁴ Anzahl Einbrandzyklen des Lackes (jeweils 20 min bei 135 °C pro Einbrandzyklus).

Die Ergebnisse in Tabelle 5 und Tabelle 6 zeigen, dass die erfindungsgemässe Polyurethanzusammensetzung des Beispiels 40 für eine Anwendung als Klebstoff geeignete Eigenschaften aufweist, nämlich eine ausgezeichnete Lagerstabilität (sichtbar anhand der geringen Differenz
5 zwischen Auspresskraft frisch und Auspresskraft gelagert), eine hohe Frühfestigkeit, sowie gute Haftungseigenschaften auf Automobillacken der neueren Generation, insbesondere auch bei Mehrfacheinbrand. Zudem erlaubt die etwas höhere Hautbildungszeit tendenziell eine längere Verarbeitbarkeit des Klebstoffs nach der Applikation. Die Klebstoff-Zusammensetzungen der
10 Vergleichsbeispiele 41 bis 43 (enthaltend nicht erfindungsgemässe Bismut-Katalysatorsysteme) weisen gegenüber Beispiel 40 allesamt Schwächen auf. Die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 41 (enthaltend ausschliesslich Bismutcarboxylat als Katalysator) hat wohl eine hohe Frühfestigkeit und besitzt gute Haftungseigenschaften; sie ist aber nicht ausreichend lagerstabil. Die
15 Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 42 (enthaltend ein Katalysatorsystem aus Bismutcarboxylat und Toluol-4-sulfonyl-isocyanat) ist lagerstabil und besitzt gute Haftungseigenschaften; sie härtet aber viel zu langsam aus und weist deshalb eine tiefe Frühfestigkeit auf. Die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 43 (enthaltend ein tertiäres Amin
20 als Katalysator) schliesslich ist lagerstabil und weist eine hohe Frühfestigkeit auf; ihre Haftungseigenschaften sind hingegen ungenügend.

Beispiel 44 und Vergleichsbeispiele 45 – 46:

Dieses Beispiel belegt die Herstellung einer erfindungsgemässen
25 Polyurethanzusammensetzung und ihre Verwendung als Primer.

Dem Polyurethanprimer Sika® Primer-209 (kommerziell erhältlich bei Sika Schweiz AG), welcher ein Polyurethanprepolymer enthält, wurde ein Katalysatorsystem gemäss Tabelle 7 zugegeben, dieses unter Stickstoff gut einmischt und die Mischung auf ein mit Isohexan gereinigtes Blech, welches
30 mit einem mehrfach eingebrannten Automobillack beschichtet war, mittels Pinsel appliziert. Nach einer Ablüftezeit von 30 Minuten wurde SikaTack®-Plus HM (kommerziell erhältlich bei Sika Schweiz AG), ein hochmoduliger, feuchtigkeitshärtender Polyurethanklebstoff, welcher auf 80 °C vorgewärmt

wurde, mittels Kartusche appliziert. Die Haftung des Klebstoffs wurde nach Lagerung bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchtigkeit geprüft.

Die Lagerstabilität der Beispiele in Tabelle 7 wurde durch den Viskositätsanstieg nach 30 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur beziehungsweise 50°C im direkten Vergleich zu Sika® Primer-209 beurteilt.

Tabelle 7: Haftung der Polyurethanprimer auf mit Automobillacken beschichteten Stahlblechen (2K-PU-Klarlack, bei 150 °C 5x während je 20 Minuten eingebrannt)

Beispiel	Zugegebenes Katalysatorsystem	Haftung	Lagerstabilität	
			RT	50°C
44	0.5 Gew.-% ¹⁵ NeoBi 200 ¹⁶ und 0.025 Gew.-% ¹⁵ 8-Hydroxychinolin	1	Gut	Gut
45	0.5 Gew.-% ¹⁵ NeoBi 200 ¹⁶	1	Schlecht	Schlecht
46	—	5P–4P	Gut	Gut

¹⁵ bezogen auf Sika® Primer-209. ¹⁶ NeoBi 200 = Bismut-tris(neodecanoat) in Neodecansäure (Shepherd Chemicals; Bismut-Gehalt 20.0 Gew.-%).

10

Die Resultate der Tabelle 7 zeigen, dass die erfindungsgemässe Polyurethanzusammensetzung des Beispiels 44 für eine Anwendung als Primer geeignete Eigenschaften aufweist, nämlich sowohl gute Haftung auf Automobillacken, als auch eine gute Lagerstabilität. Die Primer-Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 45 und 46 weisen gegenüber Beispiel 44 hingegen Schwächen auf: Die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 45 (Zugabe von Bismutcarboxylat als Katalysator) hat wohl gute Haftungseigenschaften auf Automobillacken, ist aber nicht ausreichend lagerstabil; die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 46 (keine Katalysatorzugabe) ist zwar lagerstabil, hat aber ungenügende Haftungseigenschaften auf der neuen Generation von Automobillacken.

20

Patentansprüche

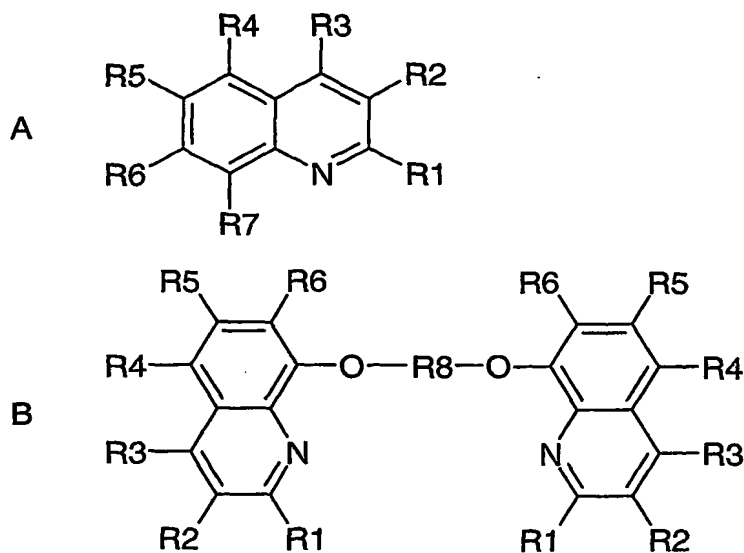
1. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung umfassend

5 mindestens ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen, hergestellt aus mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem Polyol;

und

10 mindestens ein Katalysatorsystem, welches erhältlich ist aus mindestens einer Bismutverbindung und mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung.

15 2. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Stickstoffverbindung die Formel A oder B aufweist,

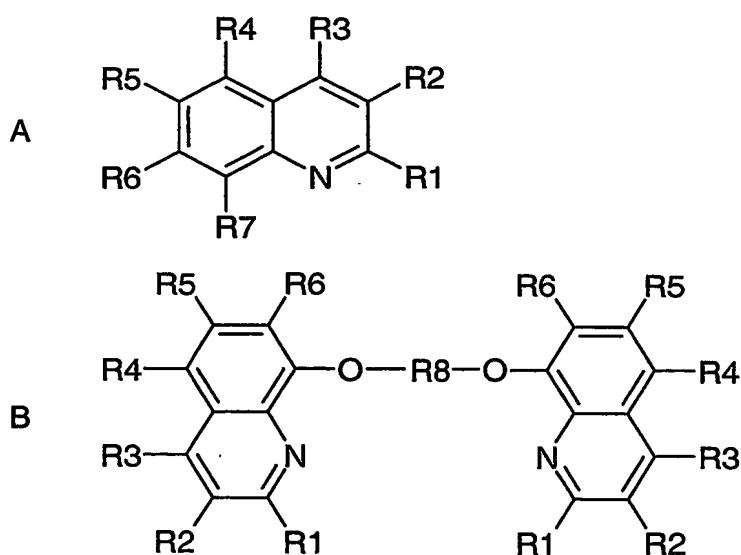


wobei R1, R2, R3, R4, R5, R6 je unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, C₅- bis C₁₂-Alkyl, COOH, COOR' oder Halogen bedeuten, R7 H, Methyl, Ethyl, C₃- bis C₁₂-Alkyl, OH oder OR'' bedeuten und R8 Alkylen oder Alkylenether, sowie R' Alkyl und R'' Alkyl oder Alkyl mit Heteroatomen bedeuten.

3. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der aromatischen Stickstoffverbindung der Formel A R⁷ H, Methyl, Ethyl, C₃- bis C₈-Alkyl oder O-(CH₂CH₂O)_x-R' oder O-(CH₂CH(CH₃)O)_x-R' oder Stellungsisomere davon, mit den
5 Werten für x von 1 – 6, oder OH, bevorzugt OH bedeutet.
4. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der aromatischen Stickstoffverbindung der Formel B R⁸ C₁- bis C₈-Alkylen oder (CH₂CH₂O)_yCH₂CH₂ oder
10 (CH₂CH(CH₃)O)_yCH₂CH(CH₃) oder Stellungsisomere davon, mit den Werten für y von 0 – 5, insbesondere y = 2 oder 3, bedeutet.
5. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der aromatischen Stickstoffverbindung der Formel A oder B die Substituenten R₁, R₂, R₃,
15 R₄, R₅, R₆ je unabhängig voneinander H oder Methyl, insbesondere H, sind.
6. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bismutverbindung ein Bismutcarboxylat Bi(OOC-R''')₃ ist, wobei R''' ein C₅- bis C₁₇-Alkylrest, insbesondere C₅- bis C₁₁-Alkylrest, bevorzugt C₇- oder C₉-Alkylrest bedeutet.
20
7. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Katalysator-System das Mol-Verhältnis von (aromatische Stickstoffverbindung multipliziert mit der Zähigkeit der aromatischen Stickstoffverbindung) zu Bismut 0.2:1 bis 12:1, insbesondere 0.2:1 bis
25 6:1, beträgt.
30

8. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Stickstoffverbindung mit Bismut eine koordinative Bindung eingeht.
- 5
9. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens eine Zinnverbindung vorhanden ist.
- 10 10. Einkomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung feuchtigkeitshärtend ist.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 10, umfassend zusätzlich einen Schritt der Herstellung des Katalysatorsystems durch Umsetzung einer Bismutverbindung mit mindestens einer aromatischen Stickstoffverbindung.
- 20 12. Verwendung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 10 als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag.
13. Verwendung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 10 als Primer.
- 25 14. Verfahren zum Verkleben, Abdichten oder Beschichten einer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 10 umfasst.
- 30 15. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche ein Lack, vorzugsweise ein Automobillack, insbesondere ein mehrfach eingebrannter Automobillack, ist.

16. Verfahren gemäss Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt des Aushärtens an der Luft umfasst.
17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 14 – 16, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Schritt des Kontaktierens mit einer wasserhaltigen Komponente oder eine Beimischung derselben umfasst.
18. Katalysator für Polyurethanzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Koordinationsverbindung zwischen Bismut und einer aromatischen Stickstoffverbindung der Formel A oder B ist,



- wobei R1, R2, R3, R4, R5, R6 je unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, C₅- bis C₁₂-Alkyl, COOH, COOR' oder Halogen bedeuten, R7 H, Methyl, Ethyl, C₃- bis C₁₂-Alkyl, OH oder OR'' bedeuten und R8 Alkylen oder Alkylenether, sowie R' Alkyl und R'' Alkyl oder Alkyl mit Heteroatomen bedeuten.

19. Katalysator für Polyurethanzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Koordinationsverbindung zwischen

Bismut und 8-Hydroxychinolin oder zwischen Bismut und Tetraethylenglykol-bis-(8-chinoly)-ether ist.

- 5 20. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanprepolymers, dadurch gekennzeichnet, dass für die Reaktion von mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem Polyol ein Katalysator gemäss Anspruch 18 oder 19 eingesetzt wird.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/12 C08G18/30 C08G18/22 C09D175/04 C09J175/04
B01J31/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D C09J B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 786 655 A (HESS HEINRICH ET AL) 22 November 1988 (1988-11-22) claims 1-6; example 3	1,6-8, 10-17
A	GB 1 550 235 A (BAYER AG) 8 August 1979 (1979-08-08) claims 1-24	1-20
X	US 4 874 831 A (HOUSE DAVID W ET AL) 17 October 1989 (1989-10-17) column 7, line 37 - line 64; examples IV,V	1,6-8, 10-17
X	EP 0 376 674 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 4 July 1990 (1990-07-04) examples 1-3	1,6-8, 10-17
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2004

Date of mailing of the international search report

23/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheuer, S

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 761 705 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12 March 1997 (1997-03-12) claims 1-8	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/ 3/10931

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4786655	A	22-11-1988	DE 3640855 A1	09-06-1988
			CA 1290889 C	15-10-1991
			DE 3788939 D1	10-03-1994
			EP 0269943 A2	08-06-1988
			JP 63142017 A	14-06-1988
			US 4894429 A	16-01-1990
GB 1550235	A	08-08-1979	DE 2603834 A1	04-08-1977
			BE 850910 A1	01-08-1977
			FR 2339633 A1	26-08-1977
US 4874831	A	17-10-1989	US 4960620 A	02-10-1990
EP 0376674	A	04-07-1990	CA 2006725 A1	28-06-1990
			CN 1048225 A ,B	02-01-1991
			DE 68921866 D1	27-04-1995
			DE 68921866 T2	27-07-1995
			EP 0376674 A1	04-07-1990
			JP 2258877 A	19-10-1990
			KR 9303016 B1	16-04-1993
			US 5059671 A	22-10-1991
EP 0761705	A	12-03-1997	DE 19532294 A1	06-03-1997
			AT 186926 T	15-12-1999
			CA 2184559 A1	02-03-1997
			DE 59603706 D1	30-12-1999
			EP 0761705 A1	12-03-1997
			ES 2140759 T3	01-03-2000
			JP 9132754 A	20-05-1997
			US 5756634 A	26-05-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/12 C08G18/30 C08G18/22 C09D175/04 C09J175/04
B01J31/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D C09J B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 786 655 A (HESS HEINRICH ET AL) 22. November 1988 (1988-11-22) Ansprüche 1-6; Beispiel 3 ---	1,6-8, 10-17
A	GB 1 550 235 A (BAYER AG) 8. August 1979 (1979-08-08) Ansprüche 1-24 ---	1-20
X	US 4 874 831 A (HOUSE DAVID W ET AL) 17. Oktober 1989 (1989-10-17) Spalte 7, Zeile 37 - Zeile 64; Beispiele IV,V ---	1,6-8, 10-17
X	EP 0 376 674 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 4. Juli 1990 (1990-07-04) Beispiele 1-3 ---	1,6-8, 10-17
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scheuer, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 761 705 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12. März 1997 (1997-03-12) Ansprüche 1-8 -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP/83/10931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4786655 A	22-11-1988	DE 3640855 A1 CA 1290889 C DE 3788939 D1 EP 0269943 A2 JP 63142017 A US 4894429 A	09-06-1988 15-10-1991 10-03-1994 08-06-1988 14-06-1988 16-01-1990
GB 1550235 A	08-08-1979	DE 2603834 A1 BE 850910 A1 FR 2339633 A1	04-08-1977 01-08-1977 26-08-1977
US 4874831 A	17-10-1989	US 4960620 A	02-10-1990
EP 0376674 A	04-07-1990	CA 2006725 A1 CN 1048225 A ,B DE 68921866 D1 DE 68921866 T2 EP 0376674 A1 JP 2258877 A KR 9303016 B1 US 5059671 A	28-06-1990 02-01-1991 27-04-1995 27-07-1995 04-07-1990 19-10-1990 16-04-1993 22-10-1991
EP 0761705 A	12-03-1997	DE 19532294 A1 AT 186926 T CA 2184559 A1 DE 59603706 D1 EP 0761705 A1 ES 2140759 T3 JP 9132754 A US 5756634 A	06-03-1997 15-12-1999 02-03-1997 30-12-1999 12-03-1997 01-03-2000 20-05-1997 26-05-1998